

# Molekulardynamische Simulation der Stabilität und Transformation von Kohlenstoff-Nanoteilchen

## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium**

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von:

**Dipl.-Phys. Univ. Florin Fugaciu**

geboren am 28.11.1963 in Reschitz

Institut für Festkörper- und

Werkstoffforschung

DRESDEN

1999

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Methoden</b>	<b>3</b>
1.1 Molekulardynamik mit empirischen Potentialen . . . . .	4
1.2 Quanten-Molekulardynamik . . . . .	5
1.3 Einbettungsmethoden . . . . .	7
<b>2 Benutzte Methoden und eigene Entwicklungen</b>	<b>8</b>
2.1 Empirisches Potential . . . . .	9
2.2 Quantenmechanische Näherung (DFT-LDA-LCAO-TB) . . . . .	11
2.3 Die Kopplung empirisches Potential mit quantenmechanischer Näherung . .	14
<b>3 Defekte im Diamant</b>	<b>16</b>
3.1 Simulationen mit Verwendung des empirischen Potentials . . . . .	16
3.1.1 Erzeugung der Strukturen . . . . .	17
3.1.2 Simulationsvorgang . . . . .	18
3.1.3 Auswertung . . . . .	20
3.2 Simulationen mit der Verwendung des Hybrid-Codes . . . . .	26
<b>4 Diamantkeim auf Siliziumsubstrat</b>	<b>31</b>
4.1 Zielstellung . . . . .	33
4.2 Rechenmethode . . . . .	33
4.3 Ergebnisse . . . . .	39
4.4 Diskussion . . . . .	51

<b>5</b>	<b>Freie Kohlenstoff-Nanoteilchen</b>	<b>53</b>
5.1	Transformation Graphit zu Diamant . . . . .	53
5.2	Transformation von Graphit-Nanoteilchen . . . . .	57
5.3	Transformation amorpher Kohlenstoff-Nanoteilchen . . . . .	67
5.4	Transformation Diamant-Kohlenstoffzwiebel . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>86</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>
<b>A</b>	<b>Filme auf der CD-ROM</b>	<b>99</b>

# Einleitung

Ziel der Arbeit ist die theoretische Analyse von Kohlenstoff-Clustern der Größe 100 - 500 Atome. Die experimentellen Beobachtungen sind bei dieser geringen Anzahl der Atomen schwierig. Andererseits sind Kenntnisse über solche Cluster sehr wichtig, z.B. für die Keimbildung von Diamant auf Substraten, oder für die Kohlenstoff-Nanotechnologie (Fullerene, Nanotubes), oder für strukturelle Defekte in Kohlenstoff-Systemen.

Es wurden gekrümmte und ebene Grenzflächen im Diamant simuliert. Zuerst mit einem empirischen Potential. Es wurde danach eine Methode entwickelt, bei der die schwach gestörten Gebiete einem empirischen Potential gehorchen, und die stark gestörten Gebiete, wo eine genaue Berechnung erforderlich ist, durch eine quantenmechanische Näherung beschrieben wurden. Somit kann man mit guter Genauigkeit große Systeme, bestehend aus einigen  $10^4$  Atome, simulieren, bei denen nur lokal quantenmechanische Methoden erforderlich sind.

Mit diesem Hybrid-Code wurden weiterhin Diamantkeime auf Silizium gerechnet. Es wurden Aussagen bezüglich der Stabilität des Diamants auf dem Siliziumsubstrat, der kritischen Keimgröße, der Änderungen, die der Keim erfährt, gemacht.

Ein anderes Gebiet ist die molekulardynamische Simulation bezüglich der Stabilität und des Transformationsverhaltens von Kohlenstoff-Nanoteilchen. Es wurden als "Rohstoffe" sowohl Diamant- und Graphitkristalle sphärischer, ellipsoidischer oder quadratischer Form benutzt, als auch amorpher Kohlenstoff. Es wurde demonstriert, daß sich Diamant unter höherer Temperatur und Bestrahlung in Kohlenstoffzwiebeln transformiert. Es wurde der innere Kern, bestehend aus zwei Schalen, der Kohlenstoffzwiebel simuliert. Es wurde, nach meinem Wissen, zum ersten Mal gezeigt, daß zwischen den Schalen der Kohlenstoffzwiebel Quer-Verbindungen

(cross links) existieren. Diese waren von den Experimentatoren vermutet worden. Sie bilden die Initiatoren der Diamantkeime der Kohlenstoffzwiebel bei ihrer ohne äußeren Druck möglichen Transformation in Diamant. Die Zentren der Kohlenstoffzwiebeln befinden sich bereits bei der Entstehung der Zwiebel unter einem Selbstdruck. Bei den größeren Kohlenstoffzwiebeln beträgt der experimentell bestimmte Abstand zwischen den Schalen von außen nach innen von  $3.34\text{\AA}$  bis  $2.2\text{\AA}$ .

# Kapitel 1

## Methoden

Für die Berechnung von Eigenschaften und Strukturen von Kohlenstoff und anderen kovalenten Elementen mittels Molekulardynamik wurden, je nach Rechenkapazität, mehrere Wege beschritten, die jeweils einen Kompromiß zwischen Geschwindigkeit der Berechnung, Anzahl der simulierten Atome und Genauigkeit darstellen. Grundaufgabe ist immer die Berechnung der Kraft auf jedes Atom und der Gesamtenergie des Systems.

Die Quanten-Molekulardynamik ist genau, aber ressourcenintensiv. Es werden (für *ab initio* Verfahren) keine Parameter benötigt. Die Berechnung gelingt für Systeme bis ca. 100 Atome bzw. bis 1000 Atome bei semi-empirischen Methoden.

In der Molekulardynamik mit empirischen Potentialen werden die Potentiale der konkreten Problemstellung angepaßt, die auftretenden Parameter werden an experimentelle Daten oder an Resultate von quantenmechanischen Berechnungen angepaßt. Diese Verfahren sind schnell, können aber nur eine begrenzte Anzahl von Eigenschaften beschreiben. Berechnungen sind möglich für Systeme bis ca.  $10^5$ - $10^6$  Atome.

Zwischen den beiden Methoden gibt es eine große Anzahl von Methoden, die mit einer geringeren Rechenleistung auskommen, aber dem spezifischen Problem angepaßt sind. Alle diese Berechnungsarten werden in der Born-Oppenheimer-Approximation durchgeführt, wo die potentielle Energie nur von den Lagen der Kerne abhängig ist und implizit die Energie der Grundzustände der Elektronen-Wellenfunktion, die die Kerne bindet [1], enthält.

Eine kurze kommentierte Aufzählung für Rechenmethoden für die Berechnung von Kohlenstoff ist in [2] zu finden.

## 1.1 Molekulardynamik mit empirischen Potentialen

Es wurden mehrere Potentiale entwickelt. Die bekanntesten nach der Klassifizierung von Carlsson [3] sind:

- Cluster-Potentiale, bei denen die Energie von  $n$  wechselwirkenden Teilchen eine Summe von einem zentralen, einem Paar-, einem Drei-Körper-Potential u.s.w. ist:

$$\varphi = \sum_i^N V_1(r_i) + \sum_{i<j}^N V_2(r_i, r_j) + \sum_{i<j<k}^N V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (1.1)$$

(Pearson, Takai, Halicioglu und Tiller Potential [1] (PTHT), Stillinger-Weber-Potential [4] (SW), Biswas-Hamann-Potential [5] [6] (BH)).

- Cluster-Funktionale, in denen die Bindungen mit paarweiser Interaktion modelliert werden, wobei der attraktive Term von der lokalen Umgebung abhängig ist und effektiv Mehr-Körper-Wechselwirkungen einschließt (Hermann [7][8], Dodson [9], Tersoff-2 [10] und Tersoff-3-Potential [11]).

Viele der entwickelten Potentiale basieren auf den genannten Typen. Eine gute Übersicht ist in Ref. [12] zu finden. Diese Potentiale beschreiben näherungsweise sowohl die Energetik kleiner Cluster als auch die verschiedenen Rekonstruktionen der Si(111) Oberfläche. Sie beschreiben gut die Volumeneigenschaften des kubischen Siliziums (mit Diamantstruktur), seine intrinsischen Defekte und die Si(100)-Oberfläche. Keines davon modelliert die  $\pi$ -Bindung. Sie sind wegen der inadäquaten Beschreibung der Winkelkräfte schlecht transferabel. Sie können jedoch Einblicke in Phänomene liefern, die experimentell oder mittels *ab initio* Methoden unzugänglich sind [12].

Da Silizium und Diamant kovalente Bindungen und die gleiche Struktur haben, können dieselben Potentiale (mit der entsprechenden Parameter-Anpassung) benutzt werden. Das Brenner-Potential [13] wurde speziell (mit einem Tersoff-ähnlichen Term) für Kohlenstoff

und Kohlenwasserstoff zur Simulation von Diamantwachstum entwickelt.

Es wurde sogar ein universelles Kraftfeld (UFF) erzeugt, das für alle Elemente des Periodischen Systems gültig sein soll [14]. Es wird in den Molekulardynamik-Programmen des Software-Herstellers Biosym Molecular Simulation benutzt.

Da Kohlenstoff verschiedenartig hybridisiert, kann keines der genannten Potentiale sämtliche Eigenschaften des Kohlenstoffs mit einem einzigen Parametersatz beschreiben.

Trotz dessen wurden die empirischen Potentiale weiterentwickelt. Hierzu hat sich besonders das Tersoff- und das Brenner-Potential in vielen Anwendungen bewährt (z.B. in [15, 16, 17]) oder das Stillinger-Weber-Potential (z.B. in [18]). Um die  $\sigma$  und die  $\pi$  Bindungen mitzuberechnen wurden jenseits der Tersoff-Brenner-Potentiale analytische *bond-order* Potentiale vorgeschlagen [19, 20]. Eine Anwendung im Bereich der Kohlenstoffhydrate ist in [21] zu finden.

## 1.2 Quanten-Molekulardynamik

Da richtige *ab initio* Rechnungen - Hartree-Fock und SCF-DF Methoden (LDA, LSD, GGA) - sehr aufwendig sind, ist man für Zwecke der Molekulardynamik von Systemen mit einer Größe von einigen 100 Atomen auf Approximationen angewiesen. Diese Näherungen werden den Problemstellungen angepaßt.

Quanten-Molekulardynamik wurde erst möglich durch die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie [22] (DFT) in der lokalen Dichte-Näherung (LDA) von Car und Parrinello [23]. Ausführliche und gute Beschreibungen der Methode sind in [24, 25] zu finden. Sie wurde von Car und Parrinello selbst an amorphem Silizium durchgeführt [26]. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist sehr gut und demonstriert, daß thermodynamische Eigenschaften real existierender Materialien heute mit parameterfreien quantenmechanischen Methoden berechnet werden können. Die Simulationszeit betrug etwa



300 Stunden CRAY CPU-Zeit [27].

Folgende Methoden zur Berechnung der Kräfte und der Energie wurden in den letzten Jahren benutzt:

- semiempirische Methoden,
- tight-binding (TB) - Verfahren [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 19],
- Das in Dresden und Chemnitz entwickelte DFT-LDA-LCAO-TB-Schema [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]
- Order-N-Verfahren [46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54]
- Devide and conquer Verfahren [55],
- Langevin MD - eine Kombination zwischen Monte Carlo und Molekulardynamik [56] mit der Verwendung von Pseudopotentialen [57], oder das Potential von Chelikowsky [58, 59]
- Verwendung von Pseudopotentialen [60],
- anstatt selbskonsistenter Felder nur lokal selbskonsistente Felder [61],
- usw.

Eine Analyse über die Leistung einiger Dichtefunktional Methoden zur Berechnung von Eigenschaften von Molekülen befindet sich in der Arbeit von [62].

In der Literatur zeichnen sich mehrere Trends aus. Einerseits werden möglichst genaue quantenmechanisch basierende Methoden benutzt. Durch das steile Wachstum der Rechenkapazitäten und -geschwindigkeiten werden immer größere Systeme berechnet, oder bei gleichgroßen Systemen wird die Genauigkeit gesteigert. Es werden zunehmend parallele Rechnerarchitekturen benutzt. Es wird auch an der Beschleunigung der MD-Algorithmen gearbeitet. Andererseits werden die empirische Potentiale weiterhin verbessert. Man ist auf der Suche nach geeigneten Modellen zur korrekten Beschreibung der Wechselwirkung Oberfläche-

Volumen. Es werden auch Einbettungsmethoden, in denen definierte Kernzonen genau und die Umgebung weniger akkurat beschrieben werden, zunehmend benutzt. Eine Kombination verschiedener Methoden, sowie Verbesserungen der Order-N-Verfahren ist auch im Trend.

### 1.3 Einbettungsmethoden

Als Einbettungs- (hybride) Methoden werden hier MD-Algorithmen, in denen quantenmechanische Methoden und empirische Wechselwirkungen kombiniert verwendet werden, bezeichnet. Einige Arbeiten, die hybride Methoden benutzen sind in [63, 64, 65, 66, 67] zu finden.

Ein definierter Cluster, innerhalb dessen quantenmechanische Verhältnisse herrschen, wird in eine Umgebung eingebettet, die weniger genauen “empirischen” Regeln gehorcht, als sie für den definierten Cluster gelten sollen. Der Quanten Cluster wird im Fall von Kohlenstoff mit “Phantom” Wasserstoffatomen abgesättigt, deren Koordinaten in jedem Schritt aktualisiert werden, um die Positionen der empirischen Nachbaratome zu repräsentieren. Die Kräfte auf diese Atome werden ignoriert. Die Kräfte zwischen den empirischen und quantenmechanischen Atomen werden mit dem empirischen Potential berechnet.

Diese Methode verbindet die Dynamik der quantenmechanisch beschriebenen Region mit der empirischen, ohne die Bewegungsgleichungen zu verletzen. Bisherige Rechnungen wurden für Systeme aus mehreren hundert Atomen durchgeführt.

Für Probleme aus der Molekülphysik wurden quantenmechanische Methoden und harmonische Potentialansätze gekoppelt [68, 69, 70].

Für große Moleküle werden quantenchemische Simulationen gemacht, bei denen z.B. die elektrostatische Wechselwirkungen mit Hilfe selbstkonsistenter Felder (SCF) berechnet werden, gekoppelt mit dem Rest des Moleküls, der klassisch mit molekularmechanischen Näherungen behandelt wird [71].

## Kapitel 2

# Benutzte Methoden und eigene Entwicklungen

In diesem Teil der Arbeit werden die Methoden und die eigenen Entwicklungen, die bei den durchgeführten Berechnungen benutzt wurden, dargestellt.

Mit Hilfe von im Abschnitt 2.1 präsentierten empirischen Potentialen, werden gekrümmte Grenzflächen im Diamant im Abschnitt 3.1 untersucht. Dabei wurde eine Diamantkugel mit einer ausgewählten Orientierung in einen Diamantquader, aus dem vorher eine gleichgroße Kugel ausgeschnitten wurde, eingesetzt.

Die Rechnungen mit empirischen Wechselwirkungen liefern Aussagen über die Dichte der strukturell gestörten Grenzschicht zwischen den unterschiedlich orientierten Gebieten. Lokale Umwandlungen von  $sp^3$  in  $sp^2$  Zustände oder ähnliche Veränderungen der Bindungsverhältnisse können von den benutzten empirischen Potentialen aber nicht beschrieben werden. Es wurde deswegen eine Methode entwickelt, bei der die Gebiete mit Störungen quantenmechanisch und die umgebenden Gebiete empirisch behandelt werden. Diese Methode ist im Abschnitt 2.3 beschrieben und im Abschnitt 3.2 und im Kapitel 4 eingesetzt.

Die quantenmechanische Methode, die in dieser Arbeit benutzt und angepaßt wurde, ist im Abschnitt 2.2 beschrieben.

## 2.1 Empirisches Potential

Es wurde ein nichtzentrales empirisches Potential für die Berechnungen von inneren Grenzflächen benutzt. Es kombiniert die numerischen Vorteile und die Schnelligkeit von Paarpotentialen und beschreibt implizit die Wirkung von Mehrteilchenzuständen. Die Stärke des Potentials, die von einem Atom in der Umgebung eines zweiten empfunden wird, hängt von der räumlichen Orientierung der Elektronenkonfiguration, sprich der Bindungsrichtungen des zweiten Atoms ab.

Im Falle der bekanntesten Strukturen des Kohlenstoffes, Diamant und Graphit, werden die Bindungsrichtungen des zweiten Atoms durch drei ( $sp^3$ ) bzw. zwei ( $sp^2$ ) weitere Atome in der Nähe dieses Atoms mitbestimmt, so daß effektiv ein Fünf- bzw. Vier-Teilchen-Potential simuliert wird. Die Bindungswinkel sind für Diamant  $109^\circ 28'$  und für Graphit  $120^\circ$ .

Die Parameter, die im Ausdruck des Potentials vorkommen, sind an die elastischen Konstanten des zu simulierenden Stoffes angepaßt und durch quantentheoretische Rechnungen überprüft.

Der Ausdruck für das Potential [72, 7, 8] lautet:

$$\varphi_{ij} = \varepsilon_{ij} \cdot \frac{m}{n-m} \cdot \left[ \left( \frac{r_1}{r_{ij}} \right)^n + A_{ij} \cdot \left( \frac{r_1}{r_{ij}} \right)^m \right] \quad (2.1)$$

mit

$$A_{ij} = \frac{n}{m} \cdot [s \cdot (S_{ij} + 1) - 1] \quad (2.2)$$

und

$$S_{ij} = c_i \cdot \sum_{k=1}^{N_i^b} (\vec{a}_i^k \cdot \vec{r}_{ij}^0)^3 - c_j \cdot \sum_{l=1}^{N_j^b} (\vec{a}_j^l \cdot \vec{r}_{ij}^0)^3 \quad (2.3)$$

wobei die Terme bedeuten:

$r_1$	-	Gleichgewichtsabstand zwischen zwei benachbarten Atomen
$r_{ij}$	-	Abstandsvektoren. Sie zeigen vom Atom $j$ zum Atom $i$
$\varepsilon_{ij}$	-	Bindungsenergie zwischen zwei benachbarten Atomen
$m, n$	-	verantwortlich für die radiale Komponente des Potentials
$S_{ij}$	-	verantwortlich für die Orientierungsabhängigkeit des Potentials
$s$	-	Stärke des nicht-zentralen Terms $S_{ij}$
$N_i^b, N_j^b$	-	Anzahl der Bindungen der Atome $i$ und $j$
$c_i, c_j$	-	Parameter, verschieden für Diamant und Graphit
$\vec{a}_i^k$	-	Bindungsvektoren des Kohlenstoffatoms, die vom Atom $i$ zum Minimum der potentiellen Energie des Nachbaratoms $j$ zeigen, d.h. die Richtungen der kovalenten Bindungen im idealen Gitter

Das Potential ist speziell für die Kohlenstoffarten Diamant und Graphit konstruiert. Bei entsprechenden Änderungen der Parameter kann man damit auch Silizium rechnen, da dieses die Diamantstruktur aufweist.

Wegen der Orientierungsabhängigkeit des Potentials ergeben sich rotationelle Freiheitsgrade, die berücksichtigt werden. Die Atome mit ihren Bindungen werden wie ein starrer Körper, jedoch ohne Trägheitsmoment behandelt.

Für die Untersuchung der berechneten Strukturen müssen Größen gefunden werden, die die Abweichungen von der idealen Struktur widerspiegeln. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe des Strukturensors  $T_{ijkl}$  und den daraus gewonnenen Invarianten  $I_1$ ,  $I_2$  und  $I_3$ :

$$T_{ijkl} = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^{N_a} \frac{R_i^{(b)} \cdot R_j^{(b)} \cdot R_k^{(b)} \cdot R_l^{(b)}}{|\vec{R}^{(b)}|^4} \quad (2.4)$$

wobei

$i, j, k, l$  - x, y, z - Komponenten des kartesischen Koordinatensystems

$N$  - Anzahl der Atome im betrachteten Gebiet

$N_a$  - Anzahl der Nachbarn des Atoms im betrachteten Gebiet

$\vec{R}^{(b)}$  - Satz von Vektoren, die das Zentrum des Atoms  $a$  mit seinen Nachbarn  $b$  verbindet

Die Invarianten  $I_1$ ,  $I_2$  und  $I_3$  werden wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
I_1 &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 T_{iijj} \\
I_2 &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 T_{ijk l} T_{ijkl} \\
I_3 &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 T_{iik l} T_{jjkl}
\end{aligned} \tag{2.5}$$

$I_1$  ist die mittlere Koordinationszahl des betrachteten Atoms,  $I_2$  und  $I_3$  widerspiegeln auf sensible Weise die Abweichungen der vorhandenen Struktur von der Struktur des idealen Gitters. Die Werte dieser Invarianten sind in der Tabelle 2.1 eingetragen.

	$I_1$	$I_2$	$I_3$
Diamant	4,000	4,148	5,333
Graphit	3,000	3,375	4,500

Tabelle 2.1: Die Werte der Invarianten  $I_1$ ,  $I_2$  und  $I_3$  des Strukturtenors  $T_{ijkl}$ .

## 2.2 Quantenmechanische Näherung (DFT-LDA-LCAO-TB)

Die Entwicklung der Dichtefunktional-Theorie (DFT) ist in den letzten Jahrzehnten rasant fortgeschritten. Viele Eigenschaften wie die elektronische Struktur, Bindungsenergien, geometrische Strukturen, Phononenspektren, Dipolmomente und andere interessante und nützliche Eigenschaften gehören schon fast zur Routinearbeit des Physikers.

Bei der Implementierung der DFT wird üblicherweise das Kohn-Sham [73] Schema benutzt. Hier wird die gesamte Elektronendichte als die Summe der besetzten Einpartikel-Orbitale approximiert. In den meisten Fällen werden diese sogenannten Kohn-Sham Orbitale in einem Satz von Basisfunktionen dargestellt. Somit ist die Lösung des Eigenwertproblems viel schneller und einfacher möglich als die der ursprünglichen Gleichungen. Die Güte der Basisfunktionen ist entscheidend für die Akkuratez der Ergebnisse und die Schnelligkeit der Algorithmen.

Der Quell-Code des Programmes wurde von Herrn Th. Heine aus der Gruppe Seifert von der TU-Dresden zur Verfügung. Er wurde an die benötigten Anforderungen angepaßt. Die Methode wurde in [36, 37, 38, 39, 74, 40, 41, 42, 43, 44, 45] u.a. veröffentlicht. Eine Kurzübersicht wird hier dargestellt:

Die Bewegung der Ionen wird klassisch in der Born-Oppenheimer Approximation gerechnet. Die Wellenfunktion des N-Teilchensystems wird als Produkt von N Einteilchen-Wellenfunktion dargestellt:

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu}^i \Phi_{\mu}^a \quad \Phi_{\mu}^a \text{ - Atomische Orbitale.} \quad (2.6)$$

Der LCAO-Ansatz führt zu folgender Säkular-Gleichung

$$\sum_{\mu} C_{\mu} (h_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.7)$$

wobei

$$h_{\mu\nu} \equiv \langle \Phi_{\mu} | \hat{h} | \Phi_{\nu} \rangle \quad S_{\mu\nu} \equiv \langle \Phi_{\mu} | \Phi_{\nu} \rangle \quad \hat{h} = \hat{t} + V_{eff}(\vec{r}) . \quad (2.8)$$

Das effektive Kohn-Sham Potential wird durch eine Überlagerung von Potentialen neutraler

Atome approximiert

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum_j V_j^0(r_j) \quad r_j = |\vec{r} - \vec{R}_j|. \quad (2.9)$$

Diese Näherung des Potentials ist konsistent mit

$$h_{\mu\nu} = \begin{cases} \langle \Phi_\mu | \hat{t} + V_j + V_k | \Phi_\nu \rangle, & \mu \cap \nu \in \{j, k\} \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.10)$$

Es werden somit nur Paar-Terme in der Hamiltonianmatrix berücksichtigt, diese werden aber genau berechnet.

Im Ausdruck der Kraft auf die Ionen befinden sich zwei Terme vom Coulomb- und Austausch-Wechselwirkungspotential, die sich sehr stark kompensieren

$$F_n^k \quad \text{und} \quad \frac{\partial V_{\mu\nu}^{ee}}{\partial R_k}. \quad (2.11)$$

Eine große Wellenbasis für die Entwicklung der Terme wäre nötig. Das würde die Rechenzeit in die Höhe treiben. Deswegen, und weil man die selbstkonsistente Berechnung vermeiden möchte, werden diese Terme durch ein empirisches repulsives Potential ersetzt

$$U(R) = \begin{cases} a(R - R_1), & R < R_1 \\ 0, & R \geq R_1 \end{cases} \quad (2.12)$$

wobei  $a$  und  $R_1$  durch den berechneten Gleichgewichtsabstand und die Schwingungsfrequenz in einem diatomischen Molekül gefittet werden.

Sehr gute und ausführliche Beschreibungen dieser Methode, die auf frühe Arbeiten von Eschrig, Seifert und Bieger [36, 37, 38] zurückgeht, sind in [75, 76, 77, 78] zu finden. Dieses Schema wurde auch weiterentwickelt, um eine Verbesserung der Gesamtenergie, der Kräfte und der Transferabilität [79]. Sie basiert auf die Entwicklung zweiten Ordens der *Kohn-Sham* Gesamtenergie in der Dichte-Funktional-Theorie hinsichtlich der Fluktuationen der Ladungsdichte.



Die *Kohn-Sham* Gesamtenergie enthält zusätzlich *Coulomb*-Wechselwirkungen zwischen Ladungsschwankungen. Für große Abstände ist das für die elektrostatischen Kräfte zwischen zwei punktuellen Ladungen verantwortlich und enthält ungefähr die Selbst-Wechselwirkungsbeiträge eines Atoms, wenn die Ladungen an demselben Atom lokalisiert sind (die *d* und *f* Orbitale).

## 2.3 Die Kopplung empirisches Potential mit quantenmechanischer Näherung

Defekte und Grenzschichten in Festkörpern sind in Umgebungen eingebettet, die die physikalischen Verhältnisse der Atomanordnungen am Ort und in der Umgebung des Defektes bzw. der Grenzschicht wesentlich mitbestimmen. Deshalb sind zur molekulardynamischen Simulation solcher Konfigurationen Systeme aus  $10^4$  bis  $10^5$  Atomen erforderlich.

Wegen der Größe der Systeme ist die Anwendung quantenmechanischer (QM) Verfahren auf das Gesamtsystem mittelfristig völlig ausgeschlossen.

Die Berechnungen mit empirischen Potentialen (EP) beherrschen solche Systemgrößen. Jedoch treten im System Situationen auf, in denen die wesentlich einfacheren empirischen Potentiale die tatsächlichen Wechselwirkungen nicht ausreichend gut modellieren.

In dem von mir entwickelten Hybrid-Verfahren wird je nach lokal ausgebildeter Nahordnung der EP- oder QM- Algorithmus zur Berechnung der Kräfte eingeschaltet. Auf diese Weise sind die Vorteile von EP- und QM-Verfahren (große Systeme und Genauigkeit) für Probleme mit Defektstrukturen und Grenzschichten vereinigt.

Die MD-Simulation von epitaktischem Diamantwachstum oder von Defekten in Diamant ist wegen der großen Anzahl der zu simulierenden Atome schwierig.

Die Kopplung zwischen dem empirischen Potential für die schwach gestörten Bereiche und der

quantenmechanischen Näherung, beschrieben im Abschnitt 2.2 (bearbeitet in den Gruppen G. Seifert - Dresden und Th. Frauenheim - Chemnitz, seit einem Jahr Gruppe Frauenheim in Paderborn), für die stark gestörten Gebiete löst folgende Probleme:

- Simulation mit guter Genauigkeit von großen Systemen (ab  $10^4$  Atome), in denen nur lokal (einige  $10^2$  Atome) quantenmechanische Methoden erforderlich sind.
- Probleme empirischer Potentiale, die bei starken Störungen der lokalen Ordnung auftreten können, sind dadurch beseitigt. Z.B.  $sp^3$  -  $sp^2$  - Umwandlungen.

Für den quantenmechanischen Cluster wurden folgende Randbedingungen realisiert: (Koope-  
ration mit G. Seifert und Th. Heine - damals Dresden)

- Die Atome der stark gestörten Gebiete werden ausgesucht. Damit werden disjunkte und mit  $CH_3$ ,  $CH_2$  (bzw.  $SiH_3$ ,  $SiH_2$ ) abgesättigte Cluster konstruiert. Diese quantenmechanisch zu rechnenden Cluster sind in das Volumen des Kristalls, der mit dem empirischen Potential berechnet wird, eingebettet.
- Die Ankopplung der beiden Atommengen, der quantenmechanisch und der empirisch behandelten Atome, wird durch die Kohlenstoff- bzw. Siliziumatome des  $CH_3$ ,  $CH_2$  (bzw.  $SiH_3$ ,  $SiH_2$ ) realisiert. Diese sind reale Atome aus dem Kristall, die Wasserstoffatome dienen der Stabilisierung der Randatome des Clusters und existieren in Wirklichkeit nicht.

## Kapitel 3

# Defekte im Diamant

Grenzflächen und Defekte im Diamant sind Gebiete im Kristall, die die ideale Struktur stören. Es wurde der einfachere Fall eines Defektes im Diamant ausgewählt. Die Störung ist eine Diamantkugel mit einer anderen Orientierung als der umgebende Diamantkristall.

Dazu wurde die Startstruktur wie folgt erzeugt (vgl. auch 3.1.1): In der Mitte eines großen Diamantquaders wird ein kugelförmiges Loch ausgeschnitten. Hier wird dann eine Diamantkugel mit einer anderen Orientierung als der umgebende Diamantkristall eingesetzt.

Je nachdem, wie der Durchmesserunterschied zwischen der Kugel und dem Loch ist, kann Druck entstehen oder es gibt eine Kugelschale mit verringerter lokaler Dichte. Im Bild 3.1 ist schematisch die Konfiguration gezeichnet. Hier ist mit dunkelgrau die Diamantkugel, mit grau die Kugelschale, die die Grenzfläche zwischen den beiden Kristallen beinhaltet und mit hellgrau das Gebiet des Diamantquaders, wo sich die Störung auswirkt, gekennzeichnet.

### 3.1 Simulationen mit Verwendung des empirischen Potentials

Es wurde die in 2.1 beschriebene Methode benutzt. Temperatur, Zeitintervall und die gesamte Simulationszeit werden dem Programm ebenfalls mitgeteilt.

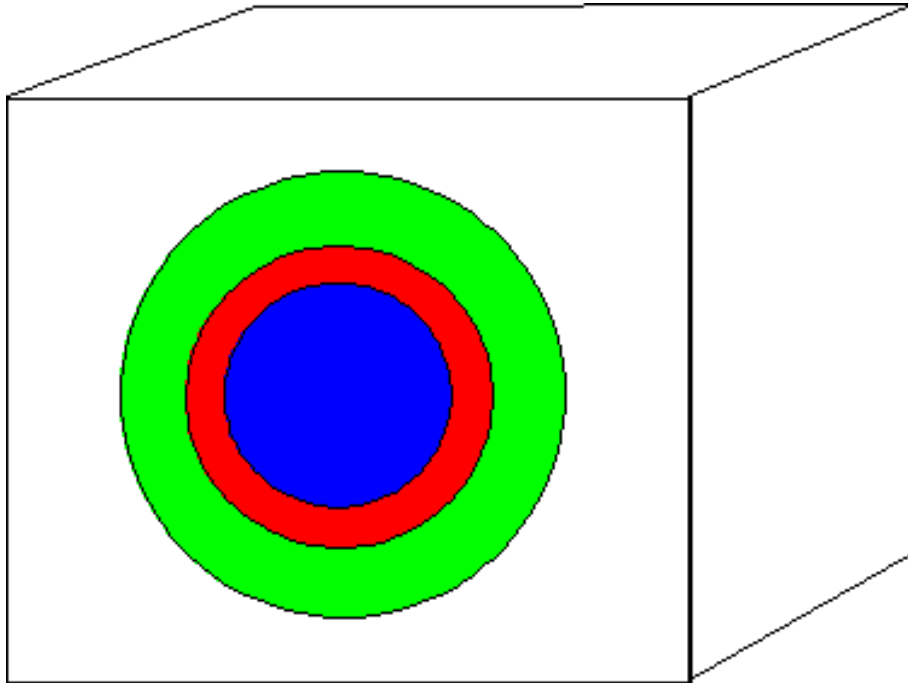


Abbildung 3.1: Fehlorientierte Diamantkugel in Diamantmatrix. Dunkelgrau: die verdrehte Diamantkugel – der Defekt, grau: die Kugelschale, die die inneren Grenzflächen zwischen den beiden Kristallen beinhaltet und hellgrau: der Bereich des Diamantquaders nahe am Defekt, wo sich die Störung auswirkt.

### 3.1.1 Erzeugung der Strukturen

Der Funktion zur Erzeugung der Startstrukturen werden folgende Eingangsdaten mitgeteilt:

- Der Radius der Kugel, die eingesetzt wird.
- Der Abstand zwischen den inneren Grenzflächen, d.h. die Radiusdifferenz zwischen der einzusetzenden Kugel und der Kugel, die aus dem Diamantstück ausgeschnitten wurde.
- Die Winkel, mit denen die eingesetzte Kugel um die X, Y und Z Achse des Koordinatensystems mit dem Ursprung im Kugelzentrum im Vergleich zur Umgebung gedreht wird.

Die Erzeugung eines Kristallits erfolgt durch eine ausreichende Anzahl nebeneinanderliegenden Elementarzellen. Somit erhalten vorerst alle Strukturen dieselbe Orientierung. Falls man eine andere Orientierung möchte, wird der Kristall entsprechend gedreht. Danach wird daraus die Form mit der gewünschten Größe des Kristallits ausgeschnitten.

Da der Ursprung des Koordinatensystems sich stets im Zentrum des Objektes befindet und die Ausschneidung symmetrisch stattfindet, ist die Umgebung an der Oberfläche der Kristallite, wo die Achsen sie durchschneiden, verschieden für unterschiedliche Orientierungen und Kristallitgrößen.

Nachdem das große Diamantstück, bestehend aus etwa einigen  $10^4$  Atomen im Vergleich mit höchstens einigen  $10^2$  in der Kugel, erzeugt wurde, wird die neu erzeugte und rotierte Kugel eingesetzt. Beide Kristallite haben den Koordinaten-Ursprung im Zentrum.

Jedes Atom ist durch seine Lage und die vier Bindungsvektoren charakterisiert. Die Startgeschwindigkeiten haben für alle Teilchen eine zufällige Orientierung und eine temperaturabhängige Größe. Es werden dazu aber zwei Bedingungen gestellt:

- Der Gesamtimpuls der Atome muß der Nullvektor sein.
- Es darf kein Gesamtdrehmoment vorhanden sein.

### 3.1.2 Simulationsvorgang

Die Simulation der Bewegung aller Teilchen im Zeitabschnitt  $\Delta t$  beinhaltet folgende Teilschritte:

- Aktualisierung der relativen Lagen aller Teilchen bezüglich des eingeführten “virtuellen” Gitters.

Dieses Gitter ist ein Hilfsmittel zur Beschleunigung der Rechnungen. Jedes Atom befindet sich in einer dieser Gitterzellen. Die Reichweite des Potentials geht nicht weiter als die Nachbar-Gitterzelle der Zelle des betrachteten Atoms. Als Nachbarn werden alle Teilchen anerkannt, die sich innerhalb der Reichweite des Potentials befinden.

Da die Atome nicht so schnell ihre Position über große Strecken verändern, muß die Einteilung der Atome auf die Gitterzellen nicht bei jedem Rechenschritt geschehen. Der große Geschwindigkeitsgewinn besteht darin [80], daß die Nachbarschaftsbeziehungen jedes Atoms nur in den unmittelbar nebenstehenden Gitterzellen gesucht werden müssen.

- Berechnung der Abstände, der Anzahl und der Indizes der Nachbarn für jedes Atom  $i$
- Berechnung der resultierenden “Drehmomente” auf die Atome und
- die iterative Rotation der Bindungsvektoren bis die Bindungsenergie der lokalen Struktur minimal ist.

Dieser Schritt führt dazu, daß die Bindungsvektoren der Atome eine neue Orientierung bekommen und zwar die, die zu einer Bindungsenergie-Minimierung führt. Die relative Orientierung der Bindungswinkel bleibt jedoch unverändert. Das hat zur Folge, daß das Potential mit der Verwendung der Rotations-Freiheitsgrade nicht mehr konservativ bezüglich der Gesamtenergie ist.

- Berechnung der resultierenden Kraft auf jedes Atom.
- Integration der Bewegungsgleichung nach dem Verlet-Algorithmus [81]. Die Verlet-Verfahren haben den Vorteil, daß sie auch bei relativ großen Schrittweiten eine ausgezeichnete Stabilität des Mittelwertes der Gesamtenergie aufweisen [80].
- Ankopplung des Kristalls an ein Wärmebad, um die berechneten Geschwindigkeiten zu skalieren. Die neuen Geschwindigkeitsvektoren erhalten die berechnete Orientierung, die Größe wird aber durch die Skalierung entsprechend verändert. Der durch die Rotation verursachte Energieverlust wird durch Vergrößerung der thermischen Bewegung kompensiert.
- Die Teilchen, die die Grenzwände der Grundzelle überschritten und somit den Kristall verlassen haben, werden als “verdampft” eingestuft und aus den weiteren Berechnungen ausgeschlossen.

### 3.1.3 Auswertung

Zur Auswertung wird der Kristall in konzentrische Schalen zur inneren Diamantstruktur eingeteilt, und die zugehörige mittlere potentielle Energie (mittlere Bindungsenergie)  $\overline{E(r)}$  der Atome, die mittlere Koordinationszahl  $I_1(r)$  und die anderen zwei Invarianten  $I_2(r)$  und  $I_3(r)$  des Strukturensors  $T_{ijkl}$ , die die Abweichung der Struktur vom idealen Diamantgitter beschreiben, werden berechnet.

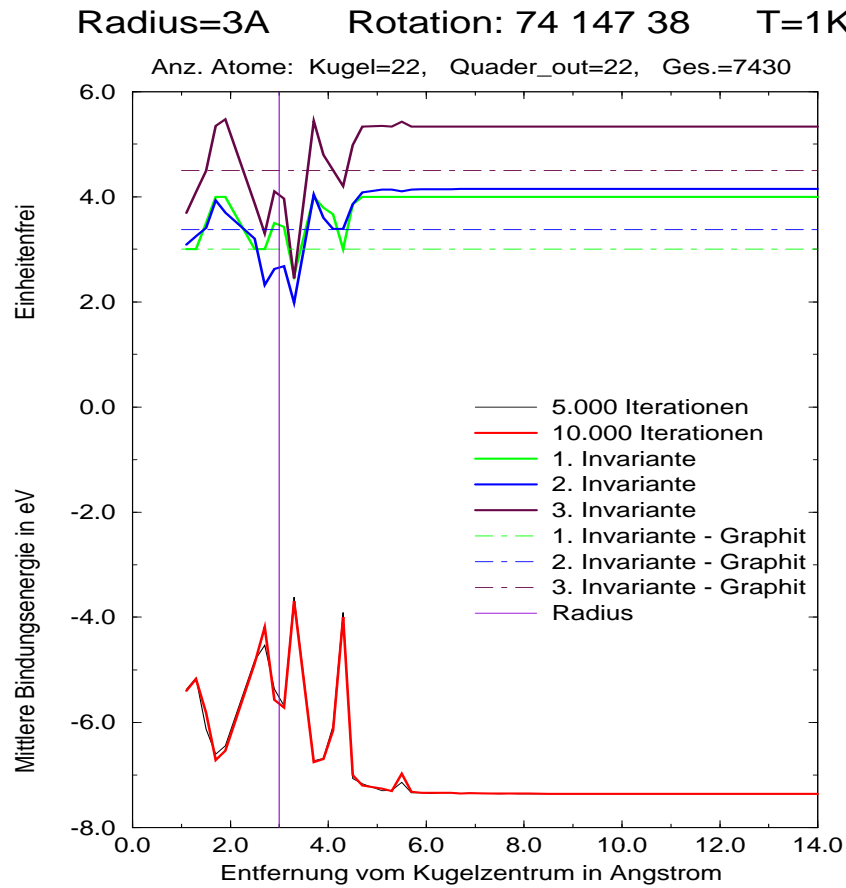


Abbildung 3.2: Charakterisierung eines sphärischen Defekts im Diamant. Kugelradius=3Å

In der Abbildung 3.2 sieht man die Abweichung der Bindungsenergie und der drei Invarianten des Strukturensors in Abhängigkeit von dem Abstand vom Zentrum. Die Werte dieser Variablen sind bei größeren Abständen vom Zentrum konstant und haben die Werte des idealen

Diamants. Das zeigt, daß das Gitter in diesen Bereichen die des perfekten Diamants ist. Die Punkt-Strich-Hilfslinien zeigen die Werte der Invarianten für den idealen Graphit.

Die großen Schwankungen der Invarianten in der Nähe der Grenzfläche um die Graphitwerte deuten auf graphit-amorph ähnliche Strukturen hin. Der relativ kleine Unterschied zwischen den Graphen der Bindungsenergie bei 5000 und 10000 Iterationen ist darauf zurückzuführen, daß die Struktur ein lokales Energieminimum erreicht hat. Während der Relaxation der Anfangstruktur verringert sich die Bindungsenergie in den inneren Grenzflächen um ein Mehrfaches.

Abbildung 3.3 zeigt, daß die Unordnung in der Struktur sich bis in das Zentrum der Kugel ausdehnt. Ab einem Kugelradius von  $5\text{\AA}$  lokalisiert sich die Unordnung nur im Grenzflächenbereich, so wie in den Abbildungen 3.4 *a* und *b* zu sehen ist.

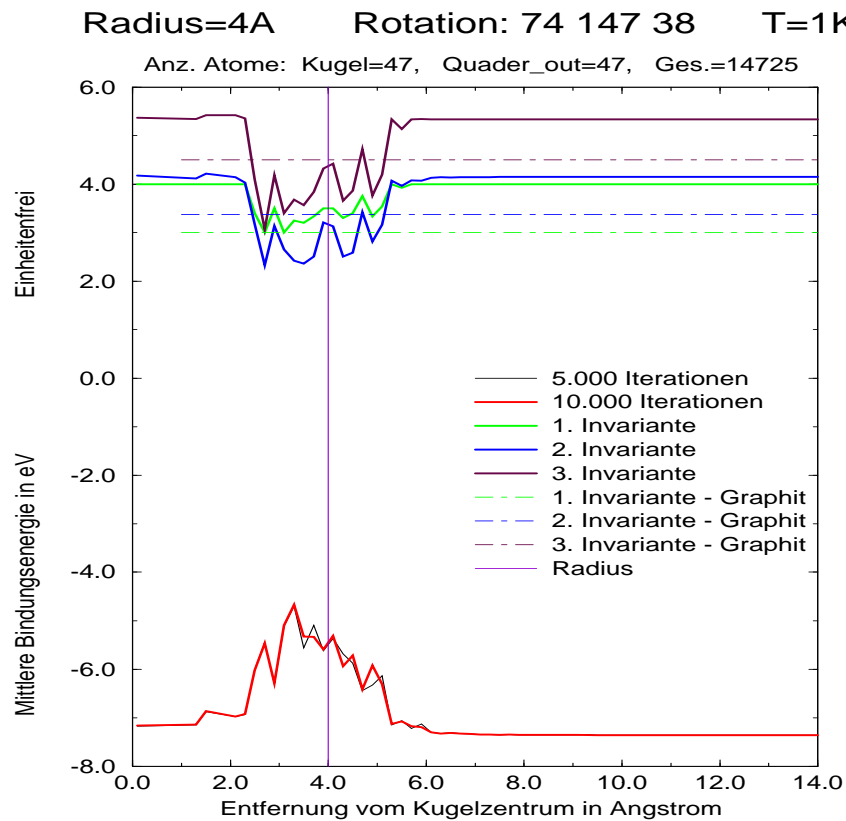
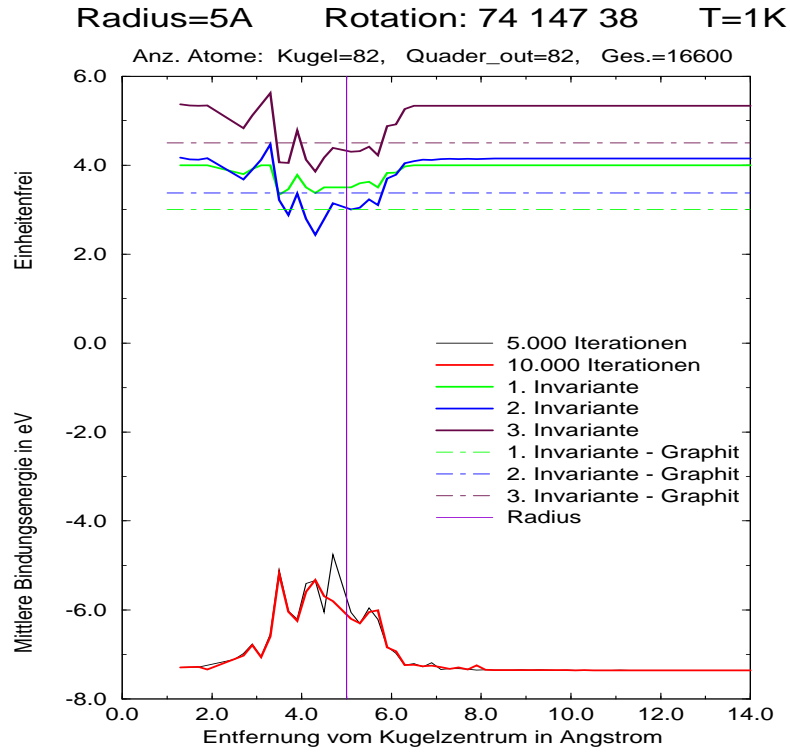
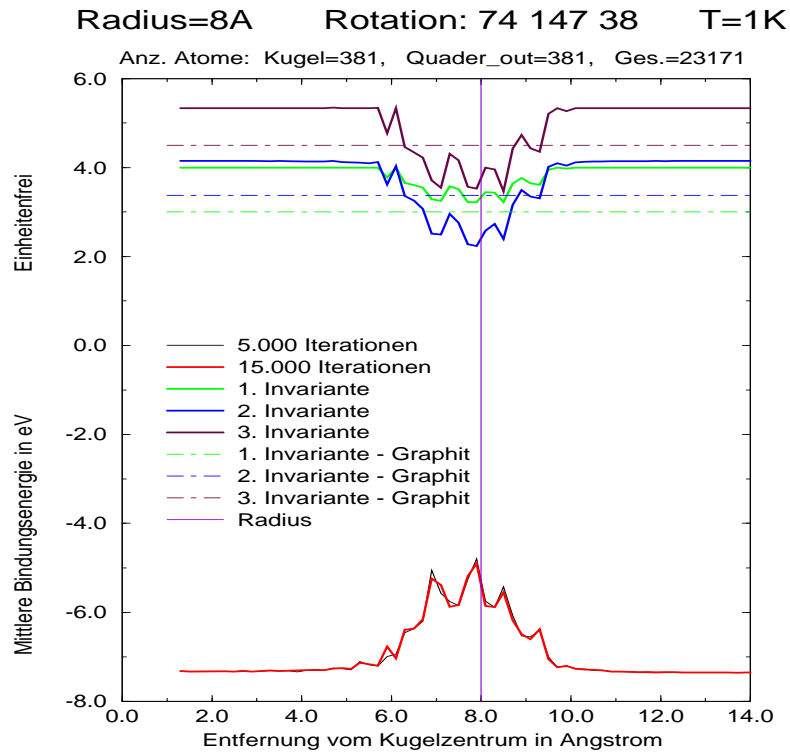


Abbildung 3.3: Charakterisierung eines sphärischen Defekts im Diamant. Kugelradius= $4\text{\AA}$





a



b

Abbildung 3.4: Charakterisierung sphärischer Defekte im Diamant. Kugelradius=5Å und Kugelradius=8Å

Ist die Dicke der Grenzschicht von den unterschiedlichen Orientierungen der Kugel abhängig? In der Abbildung 3.5 ist deutlich sichtbar, daß die Grenzflächenenergie in einer Kugelschale von einigen Angstrom Dicke, bei  $R > 5\text{\AA}$  lokalisiert ist. Bei kleineren Radien bleibt die Unordnung im Zentrum in einer Kugel mit einem Radius von ca.  $4\text{\AA}$  lokalisiert.

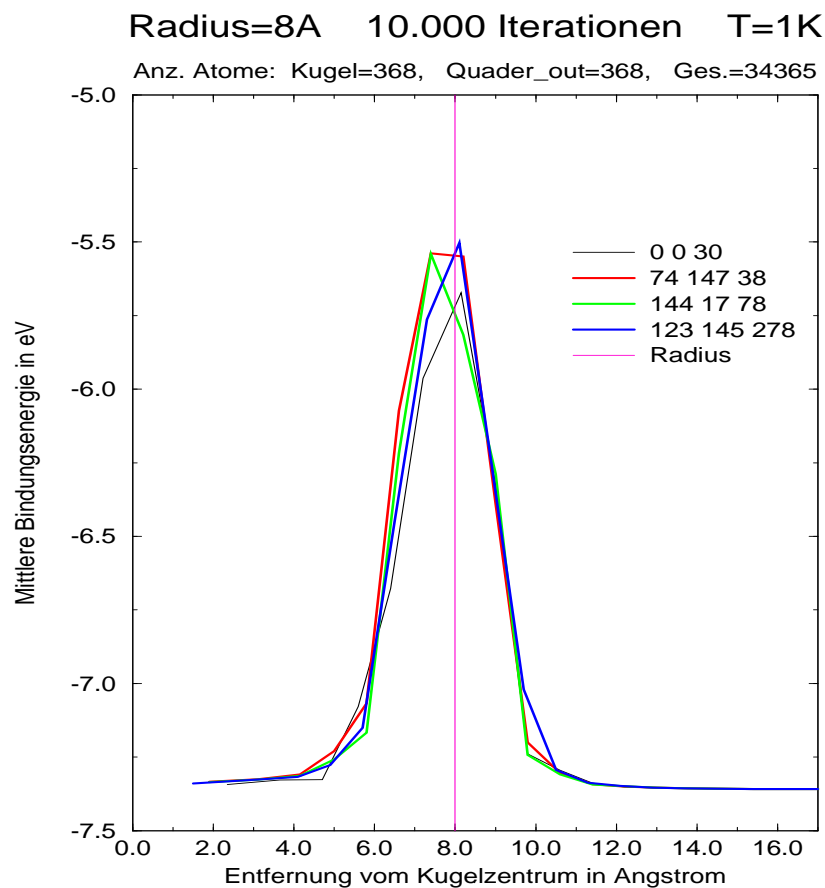


Abbildung 3.5: Orientierungsunabhängigkeit der Dicke der Grenzschicht. Kugelradius=8Å

Was passiert aber bei sehr kleinen Defekten? Werden sie aufgelöst oder bleiben sie bestehen?

Rechnungen zeigen, daß bei kleinen Kugelradien von ca.  $2\text{\AA}$  sich die Unordnung in einem kleineren Bereich lokalisieren kann.

Falls die Orientierung der Kugel nicht viel von der Umgebung differiert, wird der Defekt

innerhalb von wenigen Pikosekunden aufgelöst, die Atome der Kugel werden auf die Gitterplätze des in die Kugel extrapolierten, Umgebungskristalls gebracht (s. Abbildung 3.6). Die im Rahmen der thermischen Bewegung schwankende Bindungsenergie deutet durch ihre Konstanz darauf hin.

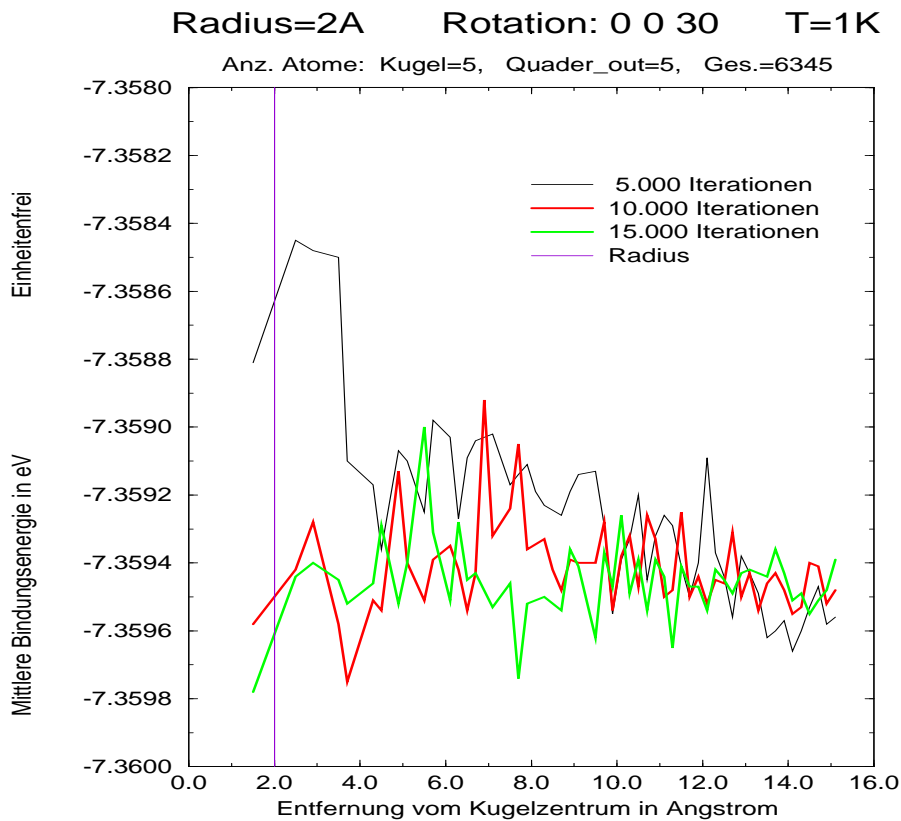


Abbildung 3.6: Bild mit aufgelöstem Defekt für kleine Orientierungsabweichung im Ausgangszustand. Kugelradius=2Å .

Bei einer starken Abweichung dagegen rutscht das System in ein lokales Potentialminimum, und der Defekt bleibt bestehen. Abbildung 3.7 veranschaulicht eine der Grenzen der Anwendungsmöglichkeit der empirischen Potentiale:

Die Energieoberfläche hat viele nichtphysikalische lokale Minima, in denen das System bei der Arbeitstemperatur verharret.

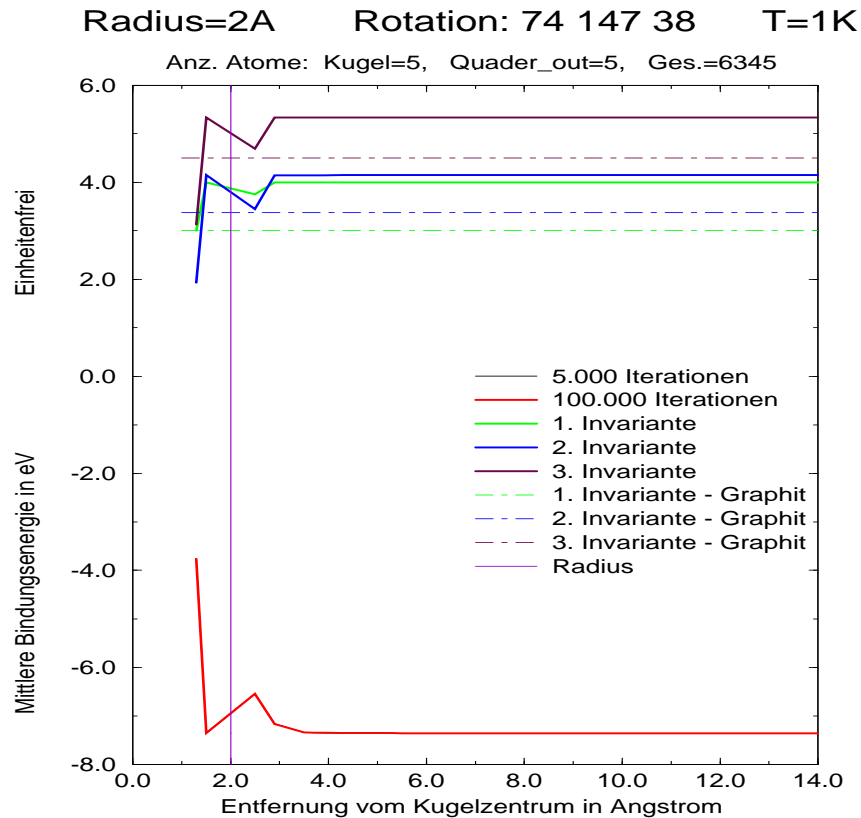


Abbildung 3.7: Bild mit nichtaufgelöstem Defekt und großer Orientierungsabweichung.  
Kugelradius=2Å

Die Ergebnisse der Simulationen lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- In allen Fällen werden durch die Relaxation die Spannungen an den Grenzflächen wesentlich abgebaut.
- Es findet eine Graphitisierung - Amorphisierung der gekrümmten Grenzflächen in Diamant statt.
- Die Grenzflächenenergie ist in einer Kugelschale von einigen Angstrom Dicke, bei  $R > 5\text{Å}$  lokalisiert.
- Die Dicke der Grenzschicht ist von kristallographischen Fehlorientierungen nur schwach abhängig.

- Für kleine Radien ( $< 3\text{\AA}$ ) und nicht zu starke Störungen passen sich die Atome der Kugel der Umgebung an. Der “Defekt” wird aufgelöst.
- Für kleine Radien ( $< 3\text{\AA}$ ) und starke Abweichungen der Orientierung der Diamantkugel gegenüber dem Diamantquader bleibt die Störung erhalten.

Für dieses neu entstandene Problem muß ein Mittel gefunden werden, damit man die Grenzgebiete gut berechnen kann, die Anzahl der zu rechnenden Atome nicht verringern muß und die Probleme der empirischen Potentiale bei Strukturen mit unterschiedlicher Hybridisierung beseitigt.

## 3.2 Simulationen mit der Verwendung des Hybrid-Codes

Es wurde die in 2.3 beschriebene Methode benutzt.

Die Stabilität der durch sehr kleine ( $R < 3\text{\AA}$ ) fehlorientierte Kugeln hervorgerufenen Defekte erschien unphysikalisch. Eine Ursache könnte darin bestehen, daß empirische Potentiale viele lokale Energieminima haben und die  $\pi$  Bindungen nicht korrekt beschrieben werden.

Deswegen wurden die Rechnungen mit der Diamantkugel mit den Radien 2 und  $3\text{\AA}$  mit dem Hybrid-Code wiederholt.

In vernünftigen Rechenzeiten konnte leider nicht geprüft werden, ob die Atome der Kugeln mit dem Radius von  $3\text{\AA}$  oder  $4\text{\AA}$  sich auf die Gitterplätze der Atome des Umgebungskristalls setzen. Abbildung 3.8 zeigt die Struktur nach einigen  $10^3$  Schritte.

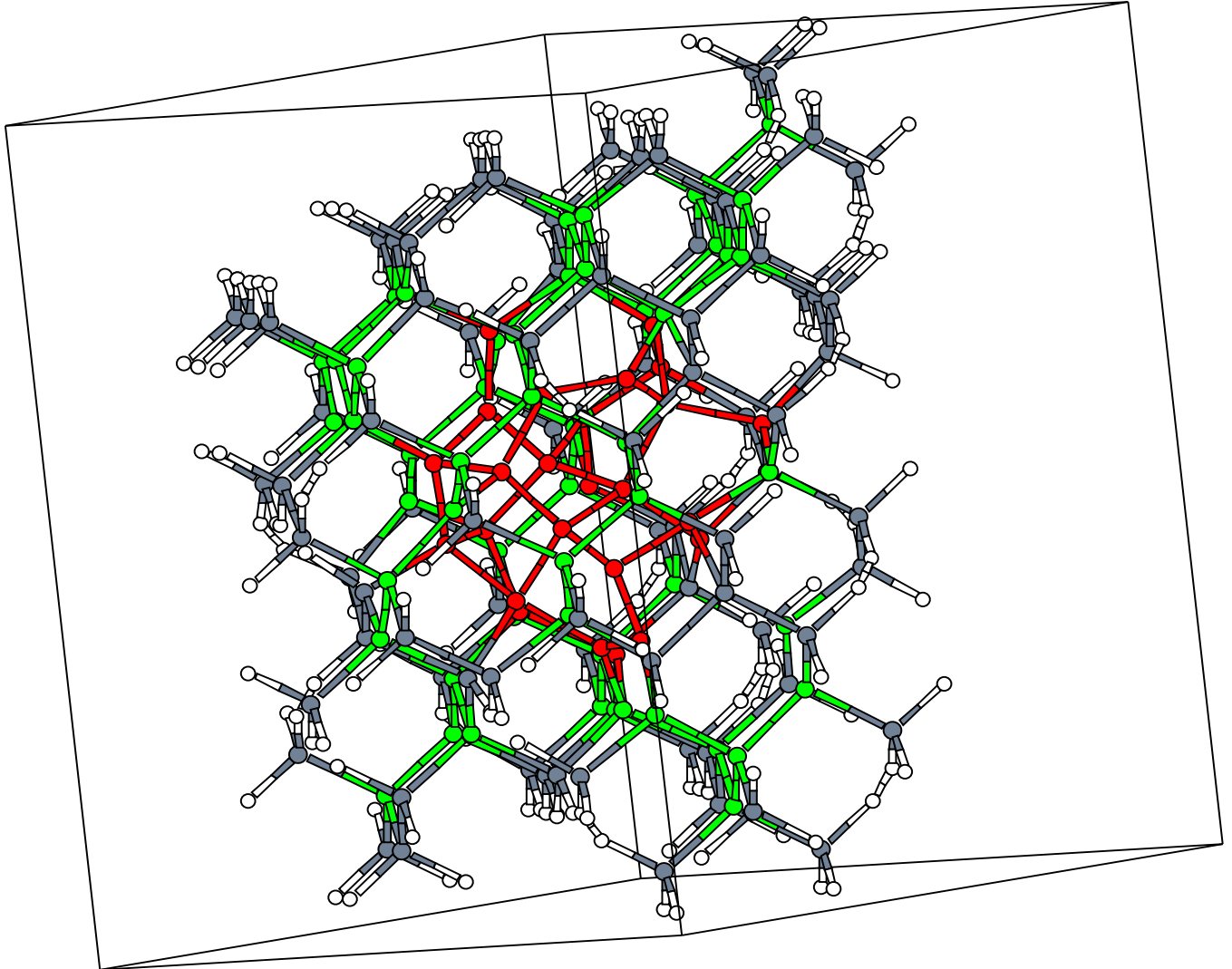


Abbildung 3.8: Nichtauflösung des Defektes mit Hilfe des gekoppelten Programmes zur Berechnung empirisch/quantenmechanisch. Kugelradius= $3\text{\AA}$ , Stadium nach 2 ps und  $T = 10\text{ K}$ . Die weißen Atome sind Wasserstoffatome, die zur Absättigung des Clusters dienen (s. Abschnitt 2.3), die anderen sind Kohlenstoffatome des Defektes (rot), der Grenzschicht (grün) und des wenig gestörten Gebietes im Diamant (grau).

Dagegen wird beim Radius von  $2\text{\AA}$  der Defekt bei beliebiger Drehung der inneren Kugel innerhalb von  $0.5\text{ ps}$  und  $T = 10\text{ K}$  aufgelöst. Vorausgesetzt natürlich, daß die Anzahl der ausgeschnittenen Atome identisch mit der Anzahl der Atome der Diamantkugel ist.

Die Abbildungen 3.9 und 3.10 zeigen in perspektivischer Darstellung die Anfangsstruktur und die Struktur nach der Relaxation. Es ist leicht zu sehen, daß sich die Atome des Defekts die Orientierung der Umgebung angenommen haben (Abbildung 3.10).

Die Atome der Kugel mit der anderen Orientierung sind rot und die der Grenzschichtatome aus dem umgebenden Kristall sind grün gefärbt. Die grauen Atome sind die Kohlenstoffatome, die zur Absättigung der Atome des quantenmechanischen Clusters dienen. Die weißen Wasserstoffatome sättigen die o.g. Kohlenstoffatome ab und bilden die Randbedingungen des quantenmechanischen Clusters. Während der Simulation ist die Dicke der Grenzschicht variabel und abhängig von der Ausbreitung des Defektes im Kristall.

Bei diesen Rechnungen wurden relativ kleine Abweichungen von der idealen Struktur als Störung interpretiert und der quantenmechanische Cluster vergrößert sich entsprechend (s. dazu Abschnitt 2.3).

Ein Teil der Ergebnissen wurden in [72] veröffentlicht.

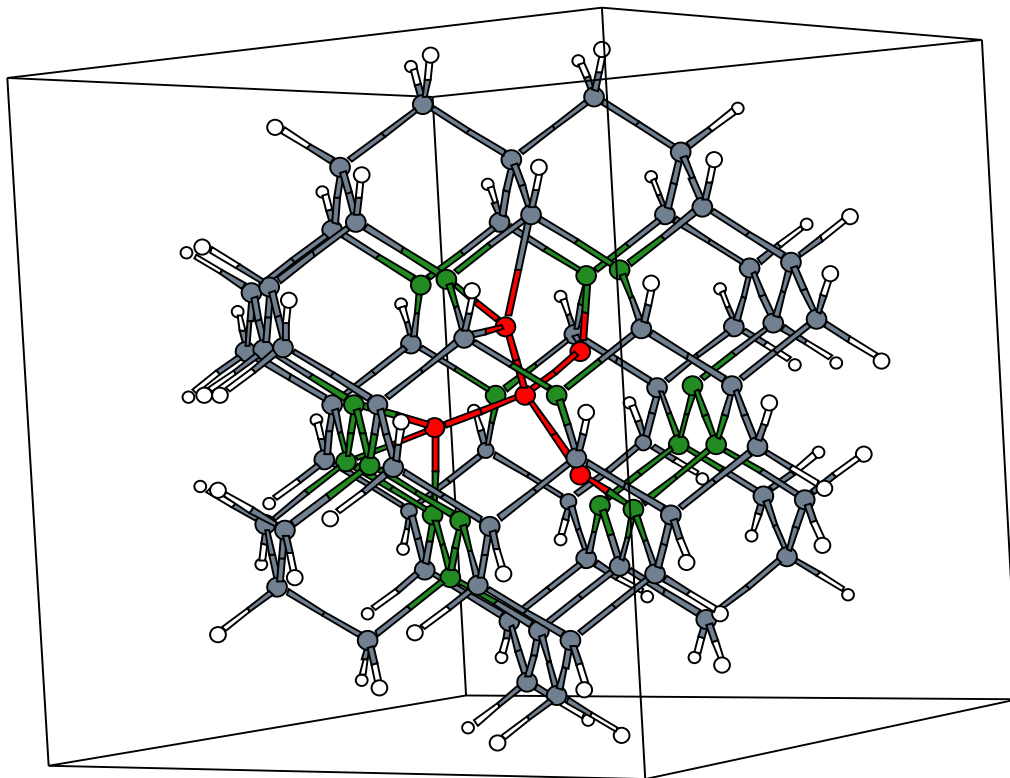


Abbildung 3.9: Auflösung des kleinen Defektes. Kugelradius= $2\text{\AA}$  Anfangstadium. Simulation mithilfe des Hybrid-Codes empirisch/quantenmechanisch. Die weißen Atome sind Wasserstoffatome, die zur Absättigung des Clusters dienen (s. Abschnitt 2.3), die anderen sind Kohlenstoffatome des Defektes (rot), der Grenzschicht (grün) und des wenig gestörten Gebietes im Diamant (grau).



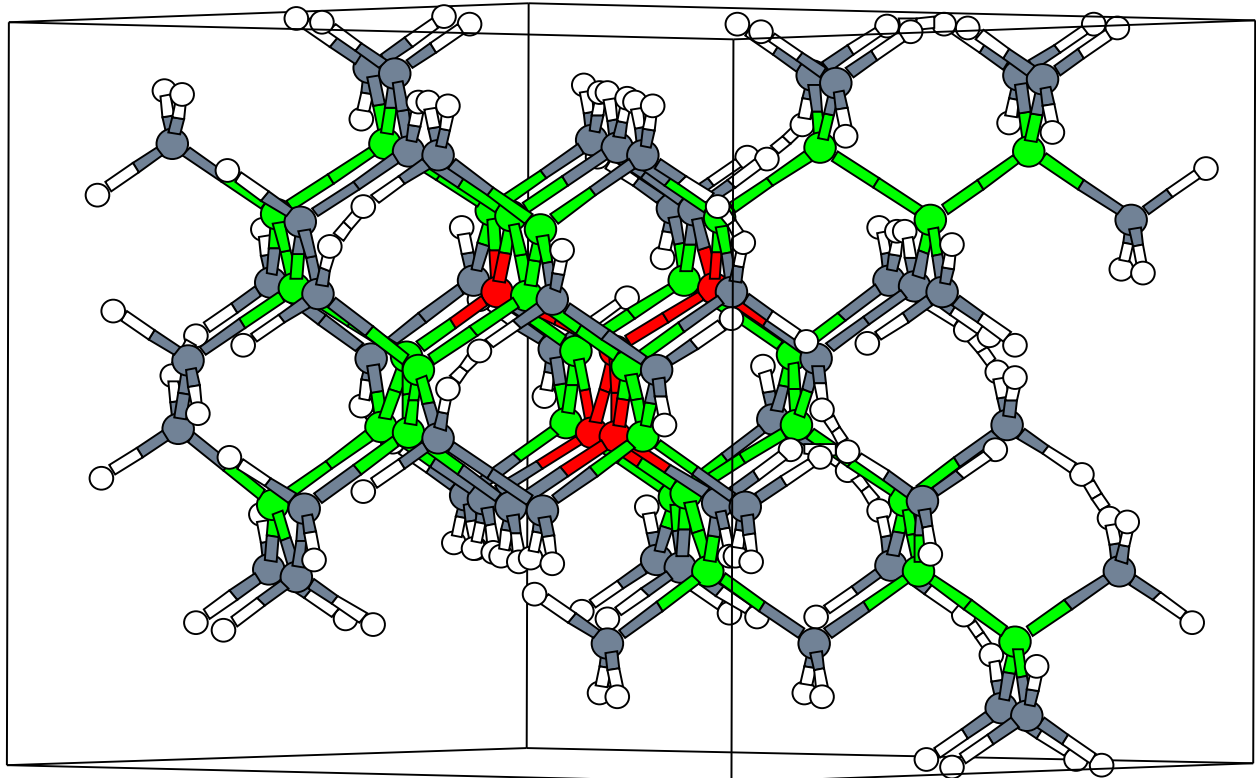


Abbildung 3.10: Auflösung des kleinen Defektes. Kugelradius= $2\text{\AA}$  Endstadium. Simulation mit Hilfe des Hybrid-Codes empirisch/quantenmechanisch. Simulationszeit  $t = 0.5\text{ ps}$  und die -temperatur  $T = 10\text{ K}$ . Die weißen Atome sind Wasserstoffatome, die zur Absättigung des Clusters dienen (s. Abschnitt 2.3), die anderen sind Kohlenstoffatome des Defektes (rot), der Grenzschicht (grün) und des wenig gestörten Gebietes im Diamant (grau).

## Kapitel 4

# Diamantkeim auf Siliziumsubstrat

Diamant ist seit Jahrhunderte ein sehr bekannter und beliebter Stoff. Seine Eigenschaften und Schönheit haben ihn zu einem sehr begehrten und teuren Material gemacht. Der Gedanke der Menschen war, solch einen Stoff künstlich zu erzeugen.

Da in den verschiedenen Anwendungen nur eine der Eigenschaften notwendig ist, wurde auch angestrebt, den künstlichen Diamant nur in dieser Richtung gut zu machen. Zum Beispiel beim Veredeln von Werkzeugen: die große Härte ist wichtig, die optischen Eigenschaften, wie Transparenz sind hier uninteressant. In der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts begann man, Diamant aus Graphit unter enormen Druck zu synthetisieren. Erst vor ca. zwanzig Jahren begann man, Diamant aus der Gasphase mittels CVD (Chemical Vapour Deposition) zu erzeugen.

Wegen der ausgezeichneten Eigenschaften des Diamants sind viele Anwendungen denkbar und wurden sogar mindestens teilweise realisiert:

- Für die Reduzierung von Verschleiß ist die große Härte des Diamants verantwortlich.
- Für die Reduzierung von Reibung bei Werkzeugen und Bauteilen ist der sehr geringe Reibungskoeffizient des Diamants nützlich.
- Für die Reduzierung der Korrosion bei Werkzeugen und Bauteilen ist die praktisch inerte chemische Reaktivität des Diamants verantwortlich.

- Wegen der ausgezeichneten Transparenz im sichtbaren Spektralbereich wird Diamant zum Schutz von optischen Komponenten benutzt.
- Im dotierten Zustand ist Diamant ein breitbandiger Halbleiter und könnte in Zukunft für Hochtemperatur-Anwendungen benutzt werden.
- Wegen der ausgezeichneten Wärmeleitfähigkeit wird Diamant für Wärmeleitschichten zur Verteilung von Verlustwärme z.B. in der Mikroelektronik eingesetzt.

So schön, gut und vielfältig Diamant eingesetzt werden könnte, leider ist der Weg dahin nicht so einfach. Ursachen dafür sind:

- Die erzeugte Diamantschicht ist polykristallin. Erst bei sehr dicken Schichten bekommt man eine glatte und fast einkristalline Oberfläche. Durch die polykristalline Struktur verschlechtern sich stark die mechanischen, thermischen, elektrischen und optischen Eigenschaften des Diamantfilms [82].
- Es kann nicht immer eine gute Haftung gewährt werden, die Schichten platzen oft ab.
- Das Fenster der einzustellenden Prozeßparameter beim Wachstum ist klein. Es müssen qualifizierte Mitarbeiter für die Abwicklung des technologischen Prozesses eingesetzt werden.

Zur Maximierung der Qualität der Diamantfilme, ist die Kontrolle über die morphologische Entwicklung von höchster Wichtigkeit [82]. Aus diesen Gründen sind theoretische Untersuchungen von Wachstumsprozessen von Diamant auf homo- und heteroepitaktischer Basis auch dringend notwendig.

Im folgenden Abschnitt wird das Schichtsystem Diamant / amorpher Kohlenstoff / Silizium molekulardynamisch untersucht.

## 4.1 Zielstellung

Das Ziel der Mikroelektronik-Industrie besteht darin, heteroepitaktischen Diamant (100) auf einem Substrat, z.B. Silizium für die Mikroelektronik, zu erzeugen. Der Diamant soll gut haften, er soll eine gute Orientierung und möglichst bereits bei kleinen Schichtdicken große und flache Einkristalle aufweisen. Störend sind die Verkippungen und die azimutalen Drehungen der Kristallite, deren Ausschluß wesentlich bessere Schichten zur Folge hätte.

Da man mit den aktuellen experimentellen Techniken auf atomarer Ebene nicht sehen kann, wie das Anfangsstadium beim Diamantwachstum ist, sind theoretische Simulationen notwendig, um entsprechende Erkenntnisse zu erzielen.

Aufgrund des bereits oben geschilderten industriellen Interesses wurde hier ein wichtiger Schritt getan, um die Phänomene an der Grenzschicht Diamant auf Silizium zu beleuchten. Folgende Fragen sollen mithilfe molekulardynamischer Simulation mit den in 2.2 und 2.3 beschriebenen Methoden beantwortet werden:

1. Welche Orientierung der Substratoberfläche muß vorhanden sein, damit der ursprüngliche Diamantkeim stabil bleibt?
2. Welche Dicke muß eine amorphe Zwischenschicht haben, um den Diamantkeim stabil zu halten?
3. Kann man einen stabilen Diamantkeim ohne eine amorphe Zwischenschicht erzeugen?
4. Was ist die kritische Keimgröße?

## 4.2 Rechenmethode

Um diese Fragen zu beantworten, wird hier vom gewünschten Endzustand ausgegangen, d.h. es wird ein stabiler Keim mit Zwischenschicht auf dem Siliziumsubstrat aufgebracht und auf seine Stabilität untersucht. Dabei können Vorgänge auf atomarer Ebene an der Grenzschicht

verfolgt werden.

Zur Simulation wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Zuerst werden ein Diamant- und ein Siliziumquader erzeugt und in der gewünschten relativen Lage zueinander positioniert.
- Zwischen dem Diamant- und dem Siliziumquader ist ein in der Größe variabler Abstand. Hier kann eine amorphe Zwischenschicht aus Kohlenstoffatomen mit zufälligen Koordinaten erzeugt werden.

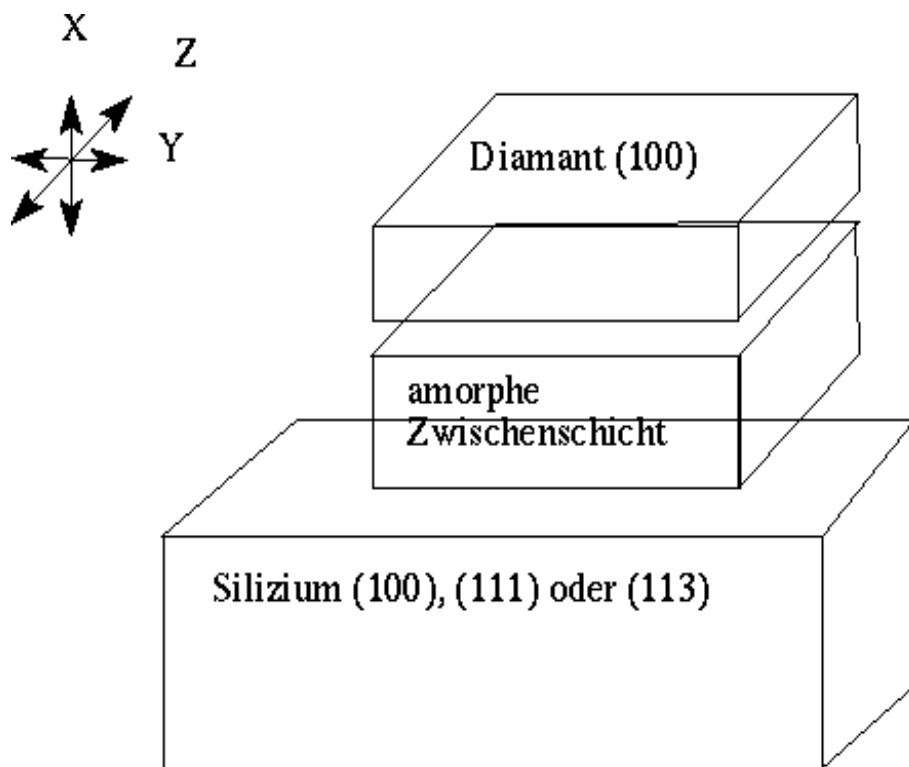


Abbildung 4.1: Aufbau der Modellstruktur

- Die Struktur wird relaxiert, wobei die Diamant- und Siliziumatome vorerst festgehalten werden und nur die Zwischenschichtatome beweglich sind. Das muß gemacht werden, damit sich die Atome der Zwischenschicht energetisch am günstigsten ordnen können: Diese Atome werden zuerst auf 10000 K erhitzt und danach langsam abgekühlt. Der Zweck besteht darin, aus lokalen Energieminima, in denen sich Atome befinden können,

herauszukommen. Als Anmerkung soll hier noch gesagt werden, daß der quantenmechanische Cluster in seiner Größe variabel ist. Je nachdem, wie tief die Atome der Zwischenschicht in das Substrat eindringen, werden mehr oder weniger Substratatom in den quantenmechanischen Cluster einbezogen.

- Der gesamte quantenmechanische Cluster wird relaxiert, um die Endstruktur zu finden. Alle Atome sind jetzt beweglich. Zuerst wird die **steepest descend** Methode benutzt, in der nach jedem Schritt die Geschwindigkeit der Atome annulliert wird.

Da die Konvergenz dieser Methode sehr langsam ist, wird nach einigen 100 Schritten zur Methode **conjugate gradient** übergewechselt. Hier wird die Kraft aus dem konjugierten Gradient der Energie berechnet. Die Energieoberfläche wird nach der steilsten Veränderung durchsucht, und das System wird in diese Richtung gebracht.

Man bekommt somit die relaxierte Struktur.

- Um die Stabilität der Cluster zu prüfen, werden sie auf 1000K geheizt. Bei dieser hohen Temperatur findet die Routine, die die quantenmechanisch zu berechnenden Atome aussucht, immer mehr Gebiete, die von der idealen Struktur abweichen. Die Anzahl der Atome des quantenmechanischen Clusters steigt so schnell, daß aus Rechenzeitgründen ein anderer Weg gegangen werden muß.

Die Lösung ist, ein Optimum zwischen genügend quantenmechanisch zu berechnenden Atomen und Länge der Rechenzeit zu finden. Genauere Ergebnisse erreicht man, je mehr Substratatom in die Rechnung einbezogen werden. Dieser neue Cluster wurde dann nicht mehr mit dem Hybrid-Code berechnet, sondern nur mit dem in 2.2 beschriebenen quantenmechanischen Programm. Um die Trägheit des großen Substrates zu simulieren, bleiben die Wasserstoffatom, die zur  $sp^3$  Absättigung der Siliziumatom im Volumen benutzt werden, unbeweglich.

Es hat sich gezeigt, daß dieses Schema eine gute Näherung ist, denn die Ergebnisse widerspiegeln und beschreiben genau die experimentellen Befunde.

Es wurden folgende Parameter variiert:

- Die Orientierung des Siliziumsubstrates. Es wurden Berechnungen mit (100), (111), (113) gemacht.
- Größe und Form der Diamantkeime.
- Die Anzahl und die Dichte der Zwischenschichtatome.
- Der Abstand zwischen dem Diamantkeim und dem Siliziumsubstrat.
- Die laterale Verschiebung des Diamants auf dem Siliziumsubstrat. Das führt dazu, daß der Keim unterschiedliche Substrate sieht.

Die Auswertung erfolgt geometrisch nach der Struktur.

Bevor die Ergebnisse präsentiert werden, sollen noch kurz die Probleme, mit denen die Experimentatoren kämpfen und was sie beobachten, beschrieben werden.

Besonders in den früheren Stadien des Wachstums sieht man im Querschnitt, daß sehr viele Kristallite verkippt gewachsen sind [83]. Abbildung 4.2 zeigt einen Querschnitt durch einen Diamantfilm [83]. Man kann hier die Säulenform der Kristalle und die überwachsenen Keime erkennen.

Dasselbe passiert auch mit den Kristalliten, die eine zu starke azimutale Drehung haben [84]. Abbildung 4.3 bestätigt das. Hier sind bereits einige Kristalle übergewachsen. Der Verkipfungswinkel (*tilt angle*) ist von der Dicke der Diamantschicht abhängig. Für eine ca.  $10\mu\text{m}$  dicke Schicht ist der Verkipfungswinkel bis zu  $\chi = 5^\circ$ . Tachibana [85] findet eine azimutale Verdrehung (der Keim ist um eine Achse senkrecht zur Substratoberfläche verdreht) bis zu  $\phi = 10^\circ$ . Neuere Arbeiten geben andere Werte an: Flöter [86] findet bei einer Schichtdicke von  $60\mu\text{m}$  und leichter Stickstoffdotierung der Schichten folgende Winkel  $\chi = 2,8^\circ$  und  $\phi = 5,5^\circ$  während Jiang [87]  $\chi = 2,1^\circ$  für leichte Bordotierung der Schichten mit einer Dicke von ca.  $11\mu\text{m}$  ermittelt.

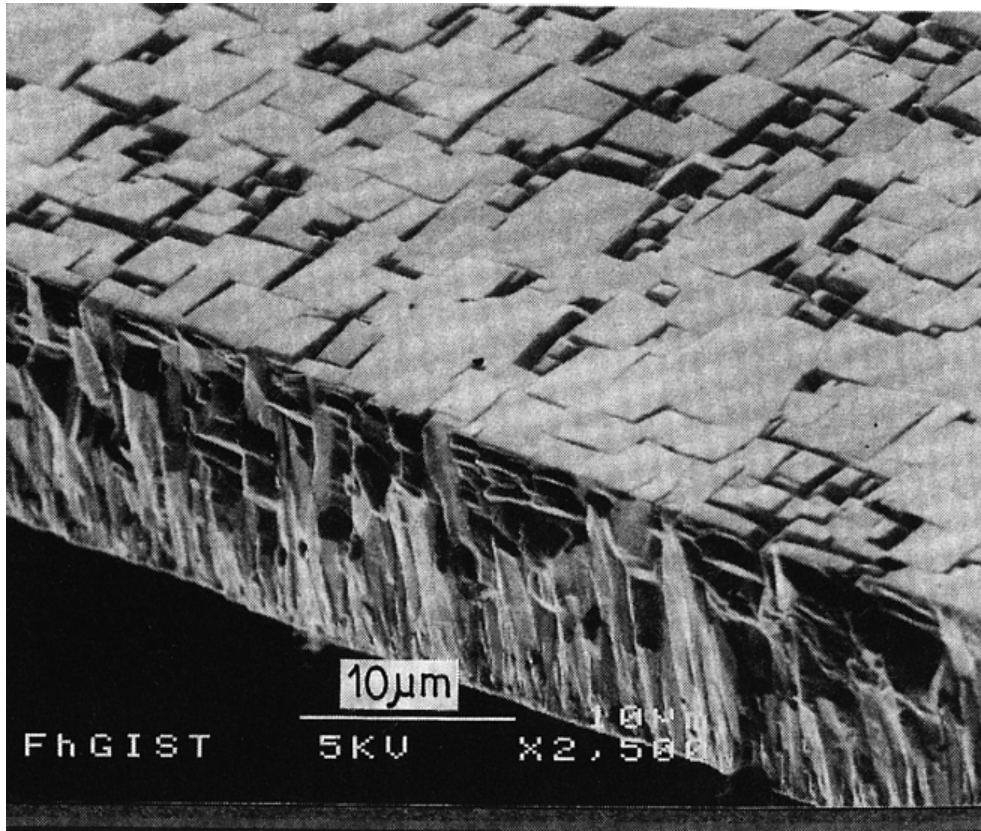


Abbildung 4.2: SEM Bild eines (100) Diamantfilmes. Übernommen von Jiang [83].

Es “überleben” nur diejenigen Diamantkeime, die nahezu unverkippt sind. Sie überwachsen die anderen, und so verbleiben nur die nahezu ideal orientierten Kristallite, wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Van der Drift [88] hat als erster in seiner Theorie “evolutionäre Selektion” dieses Verhalten beim Wachstum von polykristallinen Filmen vorausgesagt. Körner mit der größten vertikalen Wachstumsgeschwindigkeit bezüglich der Substratoberfläche haben die höchste Überlebenswahrscheinlichkeit.

Um Diamantfilme mit einer bestimmten Orientierung und Textur zu erzeugen, muß man die Wachstumsparameter so einstellen, daß die gewünschte Facette die höchste vertikale Wachstumsgeschwindigkeit bezüglich der Substratoberfläche hat [89].

Zwischen Diamant und Silizium existiert immer eine dünne amorphe Kohlenstoffzwischen- schicht. In den meisten Arbeiten wird über eine Carburierung vor dem Wachstum berichtet



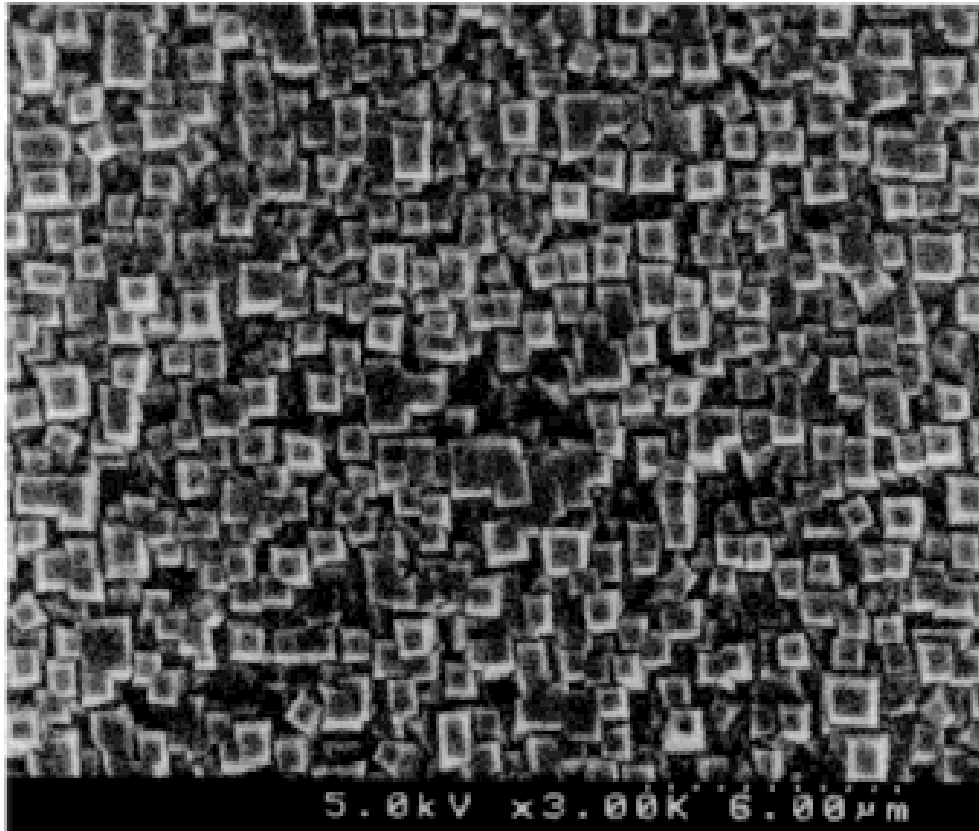


Abbildung 4.3: SEM Bild eines orientierten Diamantfilm nach zwei Stunden Wachstum, von Jubber [84].

[90, 91, 92]. Die Carburierung dient zur Verkleinerung der Gitterfehlanpassung zwischen den Diamant und den Siliziumsubstrat und zur Steigerung der Nukleationsdichte. Eine SiC Pufferschicht wirkt sich sehr positiv auf die Eigenschaften des daraufgewachsenen Diamantfilms [93]. Kawarada [93] hat mit qualitativ sehr guten SiC Zwischenschichten durchgängige und glatte dünne Diamantfilme gewachsen.

Es wurde beobachtet, daß im Anfangsstadium des Wachstums sich kleine nanotubes bilden, die danach aufgelöst werden.

Die theoretischen Berechnungen zeigen auf atomarer Ebene, daß die Beobachtungen der Experimentatoren verständlich sind.

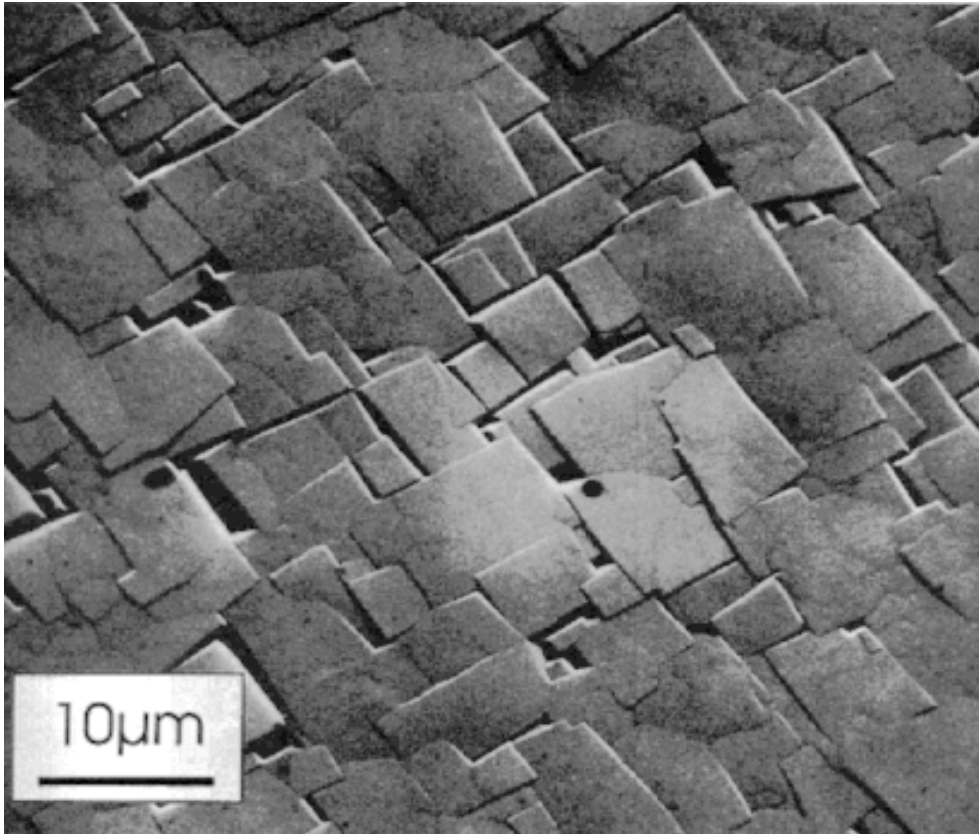


Abbildung 4.4: Bild einer  $15\mu$  dicken Diamantschicht nach 30 Stunden texturiertes Wachstum laut Schreck [94].

### 4.3 Ergebnisse

Diamantquader verschiedener Größen werden mittels einer amorphen Kohlenstoff-Zwischenschicht verschiedener Dimensionen und Dichte auf das Siliziumsubstrat quadratischer Form, unterschiedlicher Orientierung und Größe gesetzt. Durch die mögliche Translation des Diamants und die unterschiedlichen Dimensionen des Siliziumsubstrates sieht der Diamant verschiedene Substratorte. Es wurden mehr als 50 Simulationen mit verschiedenen Konfigurationen durchgeführt.

Tabelle 4.1 zeigt Resultate einiger typischer Simulationen für das System Diamant (100) / amorpher Kohlenstoff / Silizium verschiedener Orientierungen.

Nr	Tr.Diam. X Y Z	At D.	Dim D. X Y Z	At Si	Dim.Si X Y Z	hkl Si	At ZS	Dim.ZwS. X Y Z	Ergeb- nis
1	1.0 0.0 0.0	45	6 6 6	981	27 27 27	113	63	0.5 6.0 6.0	h=V,G
2	1.0 0.0 0.0	69	6 8 8	2537	37 37 37	113	68	0.5 7.0 7.0	h=A
3	1.3 0.0 0.0	95	8 8 8	2537	37 37 37	113	85	1.0 7.0 7.0	h=G,N
4	1.2 1.0 1.0	95	8 8 8	2537	37 37 37	113	76	1.0 7.0 7.0	h=G
5	1.0 0.0 0.0	45	6 6 6	977	27 27 27	111	52	0.2 5.0 5.0	V,h=AG
6	0.0 1.0 1.0	45	6 6 6	977	27 27 27	111	52	0.2 5.0 5.0	V,h=NG
7	1.0 0.0 0.0	69	6 8 8	2521	37 37 37	111	68	0.5 7.0 7.0	h=F
8	1.0 0.0 0.0	95	8 8 8	2521	37 37 37	111	68	0.5 7.0 7.0	h=GNA
9	1.0 0.0 0.0	45	6 6 6	865	27 27 27	100	67	1.0 5.0 5.0	V,h=NF
10	2.0 2.0 2.0	55	8 6 6	865	27 27 27	100	65	0.5 6.0 6.0	h=N
11	2.0 2.0 2.0	71	10 6 6	865	27 27 27	100	65	0.5 6.0 6.0	h=G
12	1.0 0.0 0.0	55	8 6 6	2471	37 37 37	100	76	1.0 7.0 7.0	h=NF
13	1.2 1.0 1.0	95	8 8 8	2471	37 37 37	100	76	1.0 7.0 7.0	h=VD
14	1.2 1.0 1.0	95	8 8 8	5373	47 47 47	100	76	1.0 7.0 7.0	h=RD

Tabelle 4.1: Simulationen für das System Diamant (100) / amorpher Kohlenstoff / Silizium. Hier bedeuten *Tr.Diam. X Y Z* die Translation des Diamants entlang der Achsen von der Ursprungsposition auf dem Substrat, *At D.* die Anzahl der Atome des Diamantkeimes, *Dim D. X Y Z* die Dimensionen des Diamantkeimes, *At Si* die Anzahl der Atome des Siliziumsubstrates, *Dim Si X Y Z* die Dimensionen des Siliziumsubstrates und *hkl Si* dessen Orientierung gegeben durch die Miller'schen Indizes, *At ZS* die Anzahl der Atome der amorphen Kohlenstoff-Zwischenschicht und *Dim.ZwS. X Y Z* die Dimensionen der amorphen Zwischenschicht und *Endergebnis* eine kurze Beschreibung der Struktur nach der Simulation. Die Dimensionen und die Größe der Translationen sind in Angstrom angegeben.

Die Kodierung des Ergebnisses: *h* bedeutet, daß das System erhitzt wurde. Was vor *h* steht ist das Ergebnis nach der Relaxation, was danach steht ist das Ergebnis nach dem Heizen. Die Abkürzungen hier bedeuten: *D* = Diamantähnlich, *A* = Amorph, *V* = Verkipfung, *N* = Nanotubeähnlich, *G* = Graphitähnlich, *R* = azimutale Rotierung und *F* = Fullerenähnlich.

Abbildung 4.5 zeigt, daß bei einem ausgedehnteren Diamantkeim mit den Dimensionen  $X = 4\text{\AA}$  (senkrecht zum Substrat),  $Y = 8\text{\AA}$ ,  $Z = 8\text{\AA}$  der Keim auch nach einigen ps Simulationszeit stabil bleibt. Die gebildete Zwischenschicht hält den Keim gut am Siliziumsubstrat. Trotzdem kann dieser Keim nicht auf lange Dauer diamantähnlich bleiben. Er wandelt sich in eine tetraedrisch amorphe Kohlenstoffstruktur um (Abbildung 4.6).

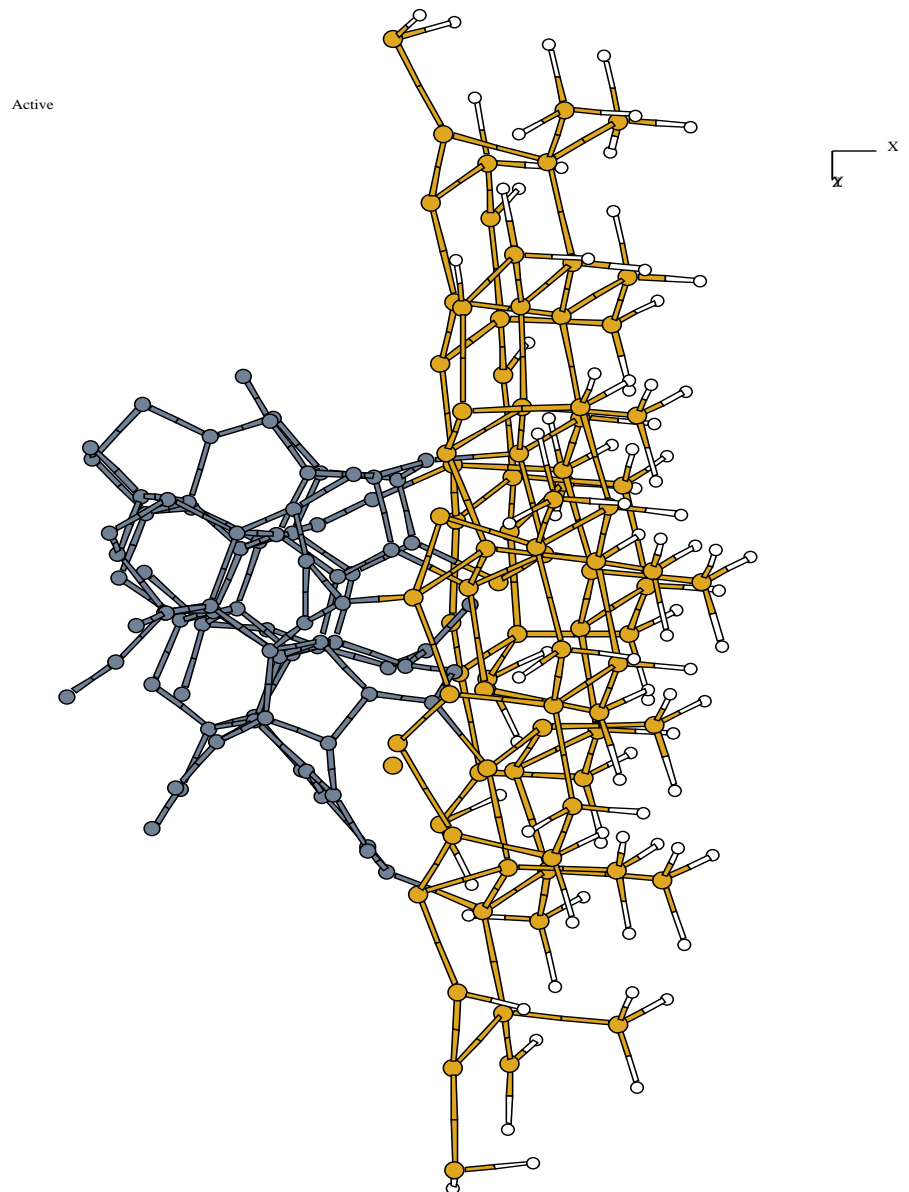


Abbildung 4.5: Dieser diamantähnliche Keim bleibt bei  $T = 1000\text{K}$  nicht sehr lange erhalten. Dunkelgrau sind die Kohlenstoff-, grau die Silizium- und weiß die Wasserstoffatome, die den quantenmechanischen Cluster absättigen. (weiter Abb. 4.6)

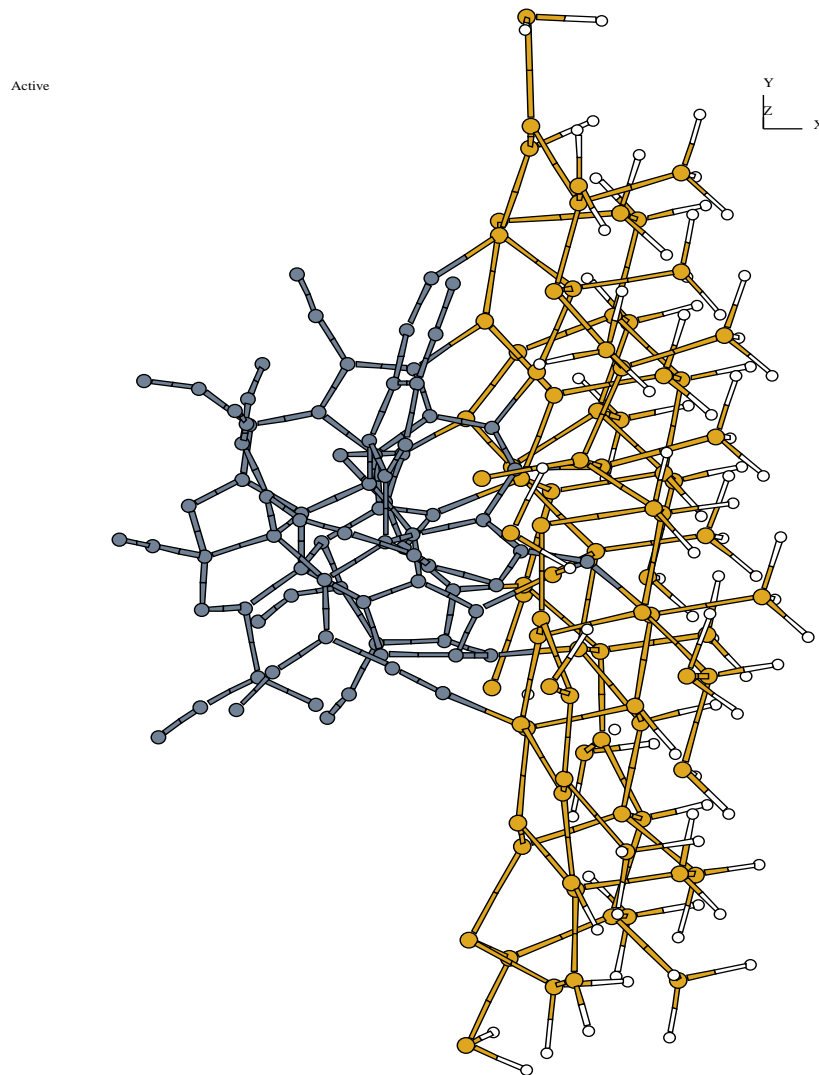


Abbildung 4.6: Der Keim von Abbildung 4.5 wandelt sich nach 15 ps Simulationszeit in eine tetraedrisch amorphe Kohlenstoffstruktur um. Dunkelgrau sind die Kohlenstoff-, grau die Silizium- und weiß die Wasserstoffatome, die den quantenmechanischen Cluster absättigen.

Die Annahme, daß ein ursprünglich größerer Keim als der in der Abbildung 4.5 stabil bleibt, bestätigt sich nur bedingt. Es wird zu einem späteren Zeitpunkt darauf noch eingegangen.

Abbildung 4.7 zeigt, daß die Oberfläche des Diamantkeimes von der Position 3 in der Tabelle 4.1 rekonstruiert. Dieser Keim ist einer unter den größeren und transformiert, wie auch viele andere, in nanotubähnliche Cluster (Abbildung 4.8).

Active

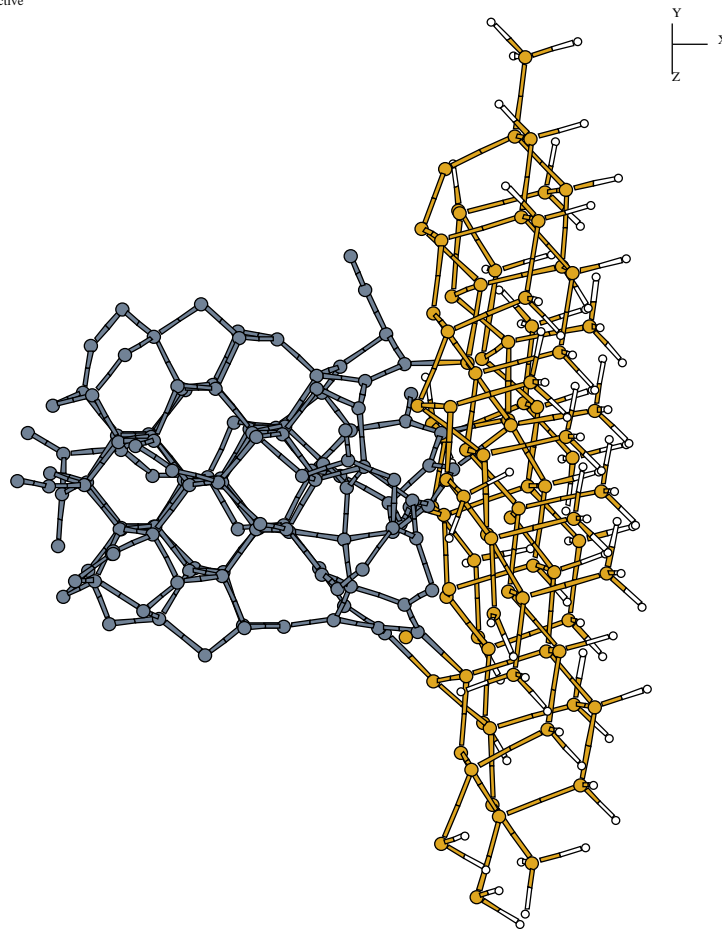


Abbildung 4.7: Dieser rekonstruierte Diamantkeim transformiert bei  $T = 1000\text{K}$  in die graphitisch-nanotubähnliche Kohlenstoffstruktur von Abbildung 4.8. Dunkelgrau sind die Kohlenstoff-, grau die Silizium- und weiß die Wasserstoffatome, die den quantenmechanischen Cluster absättigen.

Um die Rekonstruktion zu verhindern, müßten die *dangling bonds* - die nach außen freistehenden Bindungen - der Kohlenstoff-Oberflächenatome abgesättigt werden.

Die Absättigung könnte man durch die Hinzufügung von atomarem und molekularem Wasserstoff in der Simulation berücksichtigen. Um ganz korrekt zu sein, müßte man eine Umgebung für den Keim modellieren, so wie sie bei der Diamantzüchtung stattfindet. Da stößt man aber auf zwei zur Zeit unlösbare Probleme:

1. Man kennt bis jetzt noch nicht die genaue Komposition des Gasgemisches in der unmittelbaren Umgebung des Keims.

telbaren Nähe des Keimes. Es wird angenommen, daß hauptsächlich folgende Spezies vorhanden sind  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}\cdot$ ,  $\text{C}_2\text{H}\cdot$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  [13, 95], und Lang [96] hat für Gas-Spezies im C-H System ein thermodynamisches Modell entwickelt, und

2. es wären zeitabhängige selbstkonsistente Berechnungen für die Reaktionspfade erforderlich, die sogar die Kapazitäten der modernsten Supercomputer wegen der großen Anzahl der Atome bei weitem überfordern. Und wie bereits im Abschnitt 2.2 beschrieben, eignet sich das benutzte Programmpaket nicht dazu.

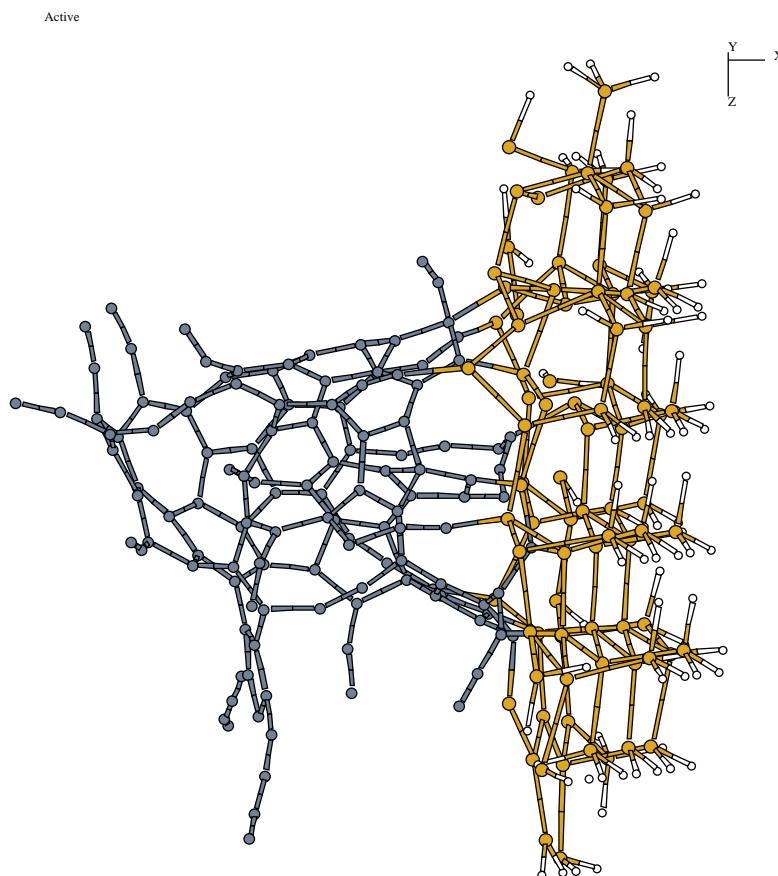


Abbildung 4.8: Diese graphitisch-nanotubähnliche Kohlenstoffstruktur entstand vom rekonstruierten Diamantkeim von Abbildung 4.7 nach 17 ps Simulationszeit. Dunkelgrau sind die Kohlenstoff-, grau die Silizium- und weiß die Wasserstoffatome, die den quantenmechanischen Cluster absättigen.

Allerdings wäre denkbar, schon zu Beginn der Rechnungen die *dangling bonds* abzusättigen. Damit würde man jedoch Artefakte in das System einbringen. Aus diesem Grund wurden keine Rechnungen in dieser Richtung gemacht.

Wie wächst dann der Diamant? Die Konzentration des Wasserstoffs im Gasgemisch bei der Abscheidung mittels HF-CVD (hot-filament) beim Diamantwachstum ist ein wichtiger Parameter [82, 97]. Durch die Aufrichtung der *dangling bonds* hilft der Wasserstoff beim Wachstum, die entstandene Diamantoberfläche nicht rekonstruieren zu lassen [98]. Somit können sich Kohlenstoffatome oder  $C_2$  Moleküle z.B. an der Oberfläche auf Gitterplätze setzen. Ein von Redfern [99] berechneter Mechanismus beschreibt die Addition von  $C_2$  Molekülen auf einer (110)-(1×1):H Diamantoberfläche. Ein Schema davon ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Zwei Kohlenstoffdimere substituieren zwei der Wasserstoffatome und stellen die Verbindung zwischen den Kohlenstoffatomen, die ursprünglich mit Wasserstoffatome gebunden waren, her. In seiner Arbeit [95] schlägt Larsson ein Modell zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf Diamant (111) vor.

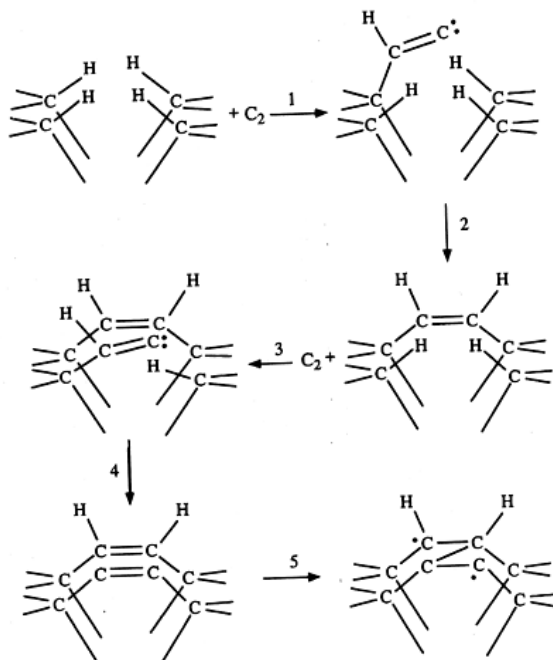


Abbildung 4.9: Eine schematische Repräsentation des Mechanismus für die Addition von  $C_2$  Molekülen in zwei Schritten auf einer (110)-(1×1):H Diamantoberfläche, laut Redfern [99].



Die Keime, die während der Simulation ihre Nahordnung im wesentlichen beibehalten, tendieren zu Verkipnungen und azimuthalen Verdrehungen. Es muß noch einmal darauf hingewiesen werden, daß viele der Keime durch die Relaxation bei  $T = 0\text{K}$  stabil bleiben. Da aber die Untersuchungen bei Abscheidungstemperatur (ca.  $1000\text{K}$ ) gemacht werden sollen, werden diese Strukturen erhitzt. Bei dieser hohen Temperatur wandeln sich viele Keime in graphitische, amorphe, nanotube- oder fullerenähnliche Strukturen um. Wenn im Text weiterhin von stabilen Keimen gesprochen wird, dann ist der Keim nach der Relaxation bei  $T = 0\text{K}$  gemeint. Stabilität eines Keimes nach dem Heizen wird ausdrücklich angegeben.

Im einzelnen wurden folgende Entwicklungen beobachtet:

- Die Verkipfung der stabilen Keimen tritt sehr deutlich bei den kleinen Keimgrößen auf. Der Winkel mit der senkrechten Achse zum Substrat beträgt bis zu  $15^\circ$ . Abbildung 4.10 zeigt einen kleinen Diamanten mit einer dünnen amorphen Kohlenstoffzwischenschicht nach der Relaxation. Durch das Heizen transformierte dieser kleine Diamantkeim in einer amorph-graphitischen Struktur (Punkt 5 in der Tabelle 4.1).
- Der Winkel der azimuthalen Verdrehungen der Keimen ist variabel. Im Durchschnitt beträgt er ca.  $7^\circ$  um die senkrechte Achse zum Substrat.
- Die kritische Keimgröße ist temperaturabhängig. Keime die bei  $T = 0\text{K}$  stabil waren, verlieren ihre Diamantstruktur bei  $T = 1000\text{K}$ . Einige der großen Keime mit den Dimensionen von  $8\text{\AA} \times 8\text{\AA} \times 8\text{\AA}$  sind aber nach mehr als 15ps Simulationszeit mit Diamantstruktur stabil geblieben. Abbildung 4.11 ist ein Beispiel davon. Die geeignete Auswahl der Parameter: Anzahl der Diamant- und Kohlenstoff-Zwischenschichtatome, Dimensionen der Zwischenschicht, Abstand zwischen Diamantkeim und Substrat und die Position des Keimes auf dem Siliziumsubstrat, hat dazu geführt, daß der Keim auch bei dieser hohen Temperatur stabil geblieben ist.

In Abbildung 4.11 kann man auch sehr deutlich die azimuthale Verdrehung und die Verkipfung des Keimes erkennen. Wenn keine Verdrehung und Verkipfung vorhanden wäre, hätten die Diamanthexagone dieselbe Orientierung wie die des Siliziums, da die

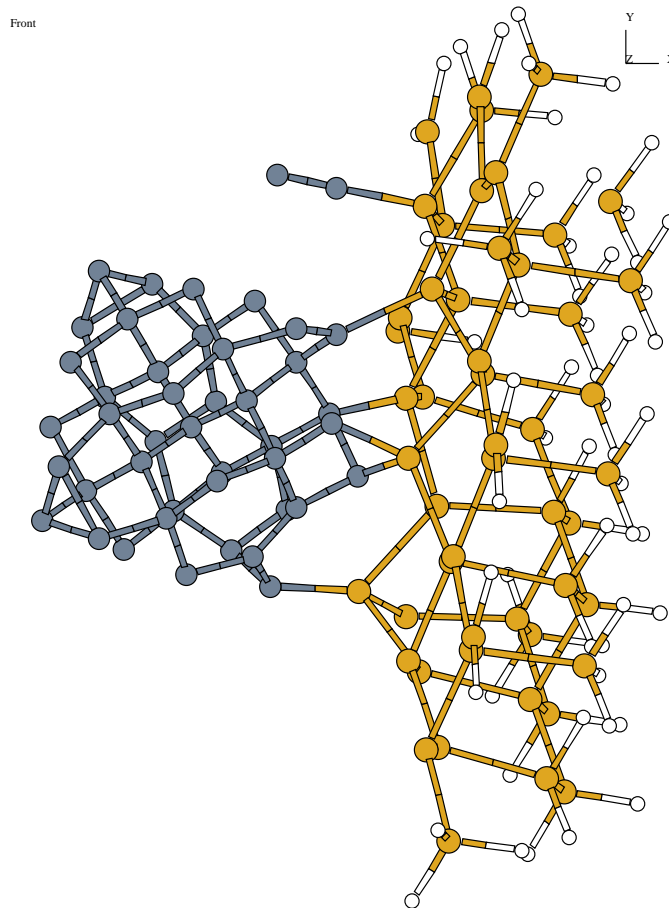


Abbildung 4.10: Verkipfung eines kleinen stabilen Keimes mit 45 Atome bei  $T = 0\text{K}$ . Dunkelgrau sind die Kohlenstoff-, grau die Silizium- und weiß die Wasserstoffatome, die den quantenmechanischen Cluster absättigen.

Simulation für beide Stoffe mit der ursprünglichen (100) Orientierung gestartet wurde. Die Diamanthehexagone sind etwas verdreht und geneigt gegenüber dem Silizium.

Als kritische Keimgröße wird hier der Durchmesser eines Keimes bezeichnet, der bei einer bestimmten Temperatur nach längerer Simulationszeit (einige Pikosekunden) seine Diamantstruktur im wesentlichen nicht verändert. Es wurde eine kritische Keimgröße von etwa  $5\text{\AA}$  bei  $T = 1000\text{K}$  gefunden.

Durch das Heizen wächst die kritische Keimgröße und somit die Phasenumwandlungs- bzw. die Schmelztemperatur. Dieses Phänomen war auch zu erwarten und ist darauf zurückzuführen, daß die Zustandsdichte der Elektronen im Cluster sich bei kleinen Clu-

ster sehr stark mit der Anzahl der Atome ändern kann [100, 101].

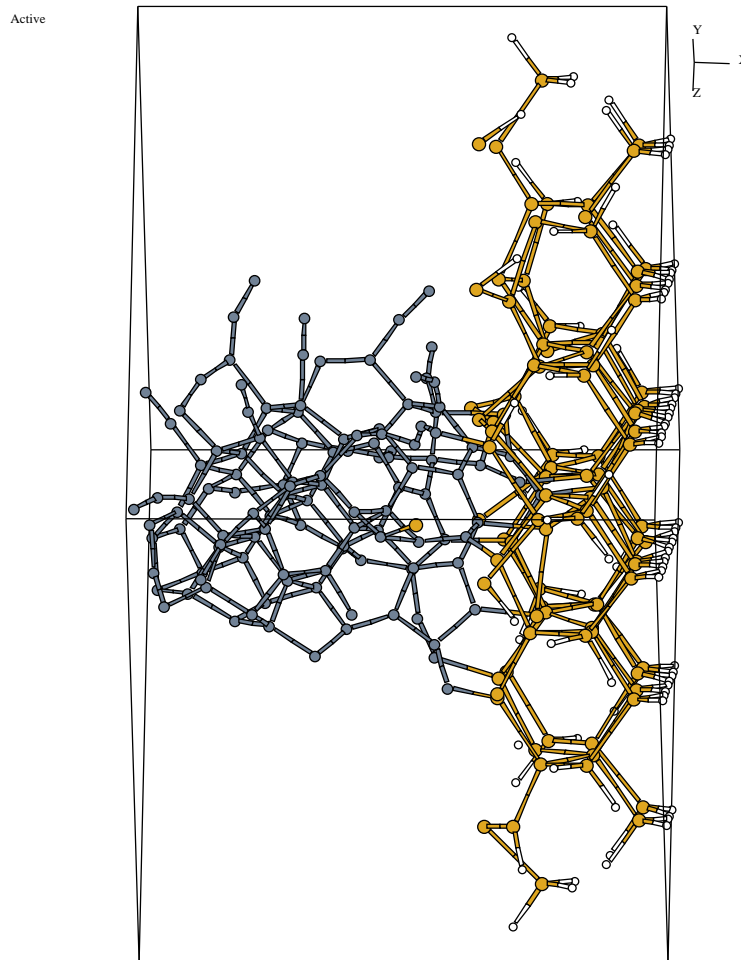


Abbildung 4.11: : Temperaturabhängige kritische Keimgröße von etwa  $5\text{\AA}$  bei  $T = 1000\text{K}$ . Dunkelgrau sind die Kohlenstoff-, grau die Silizium- und weiß die Wasserstoffatome, die den quantenmechanischen Cluster absättigen.

- Es bildet sich immer eine amorphe Zwischenschicht zwischen Diamantkeim und Siliziumsubstrat unabhängig von den Anfangsbedingungen. Das trifft auch dann zu, wenn ursprünglich keine Atome in der amorphen Zwischenschicht gewürfelt wurden. Die Dicke der amorphen Zwischenschicht beträgt mindestens  $3\text{\AA}$ .

In Abbildung 4.11 sieht man auch, daß Siliziumatome in den Diamantbereich und Kohlenstoffatome in den Bereich des Siliziums migriert sind. Das führt durch die größere

Anzahl der Bindungen zwischen Keim und Substrat zu einer besseren Haftung des Keimes auf dem Substrat: die reine Kohlenstoff-Zwischenschicht transformiert allmählich in ein Gemisch aus Kohlenstoff- und Siliziumatome – eine SiC Phase. Es werden somit mehrere Bindungen vom Substrat zum Keim verfügbar und die Fehlanpassung Diamant / Silizium, verursacht durch den Gitterabstand-Unterschied, verringert sich.

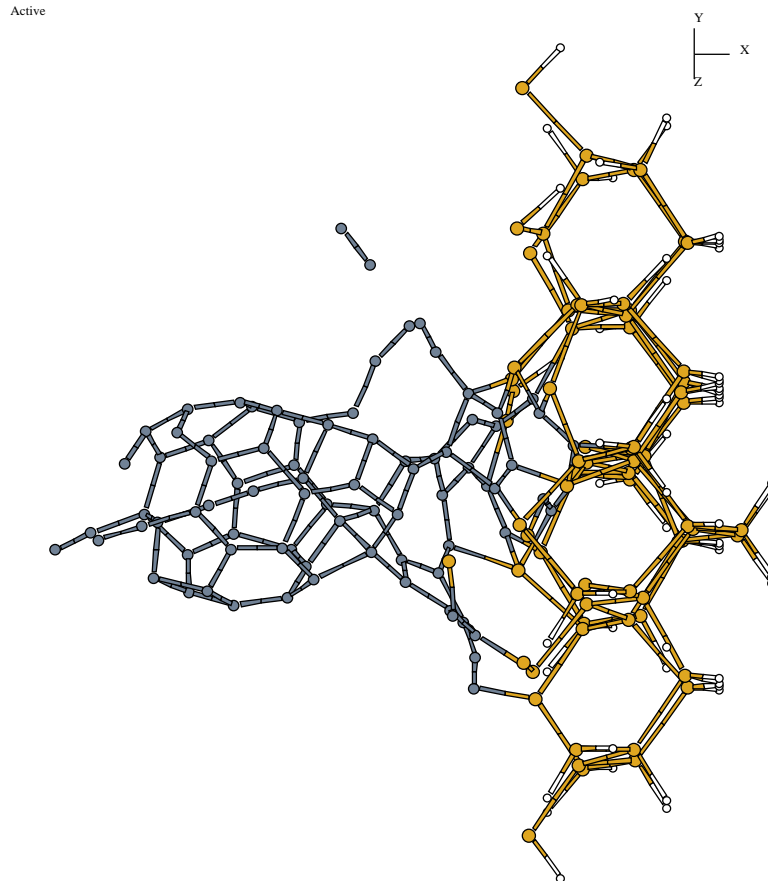


Abbildung 4.12: Anfangszustand des Wachstums einer Kohlenstoff-Nanoröhre als Ergebnis der Instabilität eines Diamantkeimes. Dunkelgrau sind die Kohlenstoff-, grau die Silizium- und weiß die Wasserstoffatome, die den quantenmechanischen Cluster absättigen.

- Es wurden keine gravierenden Unterschiede bezüglich der verschiedenen Silizium-Orientierungen gefunden. Die (100) Orientierung scheint aber geeigneter zu sein.

- Durch das Heizen auf 1000K werden einige Keime instabil und können sich umwandeln:
  - in hohle graphitische Strukturen, die als Anfangszustand des Wachstums von Kohlenstoff-Nanoröhren gedeutet werden können, wie in Abbildung 4.12,
  - in amorphe Cluster, oder
  - in fullerenartige Strukturen. Es sind auch hier mehrere Berechnungen erfolgt, bei denen sich der ursprüngliche Diamantkeim in eine kugelähnliche Struktur umgewandelt hat. Folgende Abbildung 4.13 zeigt ein fullerenähnliches Gefüge.

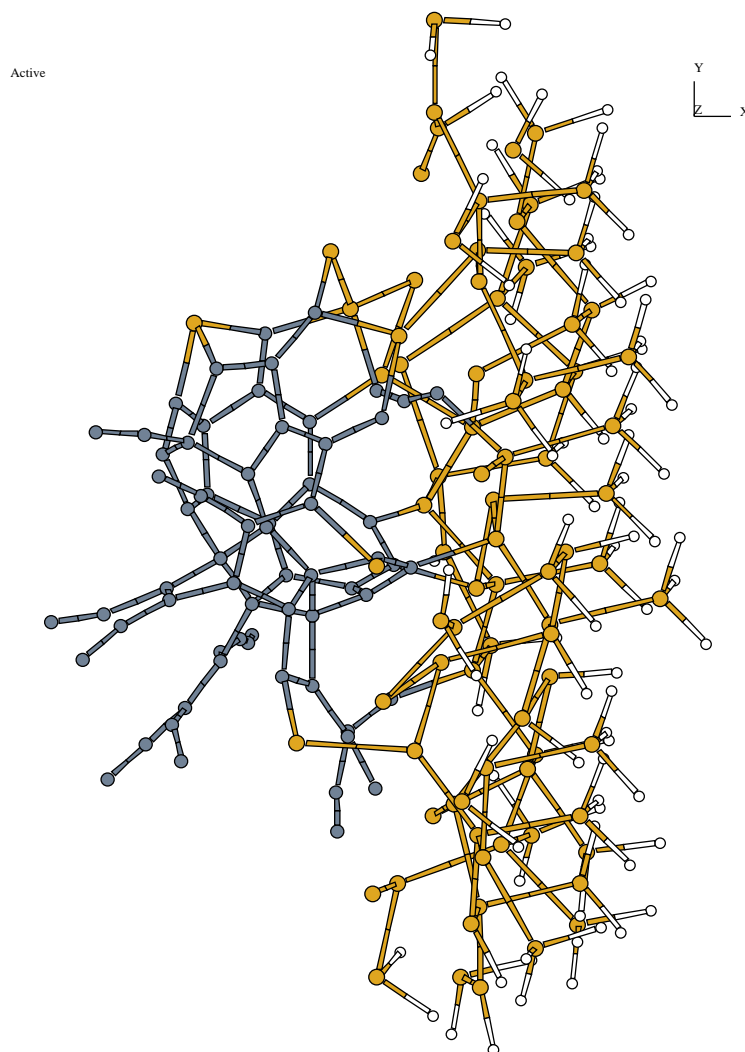


Abbildung 4.13: Entwicklung einer fullerenähnlichen Struktur aus einem instabilen Diamantkeim. Dunkelgrau sind die Kohlenstoff-, grau die Silizium- und weiß die Wasserstoffatome, die den quantenmechanischen Cluster absättigen.

In den vorigen Beispielen wurden zur Verdeutlichung die Grenzfälle gezeigt. Es bleiben trotzdem stabile Keime, bei denen die Verkipfung und die azimutale Rotierung des Keimes nicht bemerkbar sind. Es ist hier immer ein Zusammenspiel zwischen der Größe des Diamantkeimes, der Zwischenschicht, der Dichte der Atome in der Zwischenschicht, dem Ort des Keimes auf dem Substrat und der Frage, ob eventuell ob der Keim bereits am Anfang der Simulation verdreht oder verkippt wurde. Kann man daraus folgen, daß mit einer geeigneter Substratbehandlung sehr gute und nahezu perfekt orientierte Diamantschichten erzeugen kann?

Es wurden experimentell nahezu unverkippte und unverdrehte Diamantkeime auf Platinsubstrat gewachsen [102] oder auf  $\text{SrTiO}_3$  mit Iridium als Zwischenschicht [103]. Schreck [103] hat hier ausgezeichnete Werte bei der Anordnung der Kristalle erzielt. Er findet eine azimutale Verdrehung von  $\phi = 0,65^\circ$  und eine Verkipfung von  $\chi = 0,34^\circ$  [103]. Orientiertes Wachstum wurde auch auf Ni realisiert [104, 105].

## 4.4 Diskussion

Anhand der Ergebnisse kann man jetzt die Fragen vom Abschnitt 4.1 beantworten:

1. Welche Orientierung der Substratoberfläche muß vorhanden sein, damit der ursprüngliche Diamantkeim stabil bleibt?

Im Prinzip müßten alle drei Orientierungen Si (100), (111) und (113) gleich gut sein. Leicht bessere Ergebnisse lieferte die Orientierung (100).

2. Welche Dicke muß eine amorphe Zwischenschicht haben, um den Diamantkeim stabil zu halten?

Es ist immer eine amorphe Zwischenschicht mit einer Dicke von mindestens  $3\text{\AA}$  vorhanden. Falls sie beim Start der Simulation nicht existierte, bildet sie sich nach kurzer Simulationszeit.

3. Kann man einen stabilen Diamantkeim ohne eine amorphe Zwischenschicht erzeugen?

Diese Simulationen haben gezeigt, daß auch bei anfänglichem Nichtvorhandensein einer Zwischenschicht sich trotzdem eine bildet. In [106] wurde eine Simulation beschrieben, bei der der Diamantkeim stabil bleibt. Die Konstruktion der Struktur erscheint jedoch etwas künstlich. Im Experiment kommen meiner Meinung nach solche Strukturen nicht vor. In TEM Bilder soll lokal auch Diamant direkt auf Silizium gewachsen sein laut Jiang [107]. Hier ist allerdings auch unklar, wie die Struktur entstand, um so ein Bild zu erzeugen.

4. Was ist die kritische Keimgröße?

Als kritische Keimgröße wird hier der Durchmesser eines Keimes bezeichnet, der bei einer bestimmten Temperatur nach längerer Simulationszeit (einige Pikosekunden) seine Diamantstruktur im wesentlichen nicht verändert.

## Kapitel 5

# Freie Kohlenstoff-Nanoteilchen

In diesem Kapitel werden Simulationen zum Verhalten freier Kohlenstoff-Cluster behandelt, die aus 100 bis einigen hundert Atome bestehen. Solche Simulationen sind sehr wichtig, da trotz verbesserter Meßtechnik die direkte experimentelle Beobachtung nur in seltenen Fällen gelingt. Hier wurde die in 2.2 beschriebene Methode angewendet.

### 5.1 Transformation Graphit zu Diamant

Um die Methode 2.2 hinsichtlich der Phasentransformationen des Kohlenstoffs zu prüfen, wurde zuerst die Phasentransformation Graphit zu Diamant simuliert. Das diente dazu, um sicher zu stellen, daß solche Transformationen korrekt berechnet werden.

Ein Graphitquader, bestehend aus 250 Atomen, wurde bei einer Temperatur von 2500K komprimiert. Um lokale Potentialminima zu vermeiden, wurden zufällig Atome ausgewählt und in zufällige Richtung gestoßen. Die damit angesammelte Energie wird regelmäßig durch die Ankopplung des Systems an einem Wärmebad dem System entzogen. Rechentechnisch wird die Temperatur des Clusters nach einer vorgegebenen Anzahl von Schritten skaliert. Es wurden periodische Randbedingungen benutzt, um das Modell als Teil eines unendlich großen Volumens zu simulieren. In jeder Richtung muß man sich diese Zelle weiter fortgesetzt sehen. Der Graphitquader wird wenig in den Richtungen  $a$  und  $b$  und mehr in der  $c$ -Richtung komprimiert. Die Komprimierung findet jedoch allmählich statt, um das System nicht zu sehr aus den Gleichgewicht zu entfernen.



Abbildung 5.1 ist ein Zwischenstadium der Simulation der Phasentransformationen Graphit zu Diamant. Die Ursprungslinien der Zelle des Graphits sind mitgezeichnet worden. Die oberste und unterste Schicht waren beim Start der Simulation in den zwei Grundflächen enthalten. Durch die Komprimierung nähern sich die Graphitschichten dem Zentrum.

Wegen der hohen Temperatur bewegen sich die Atome auch zunehmend in der  $c$ -Richtung. Wenn der Abstand zwischen den Graphitschichten klein genug ist, und die Auslenkung von Atomen es ermöglicht, entstehen Bindungen zwischen Atomen der nebeneinander gelegenen Schichten. Der Abstand zwischen den Schichten verringert sich jetzt durch die Strukturänderung. Man kann jetzt die Dimensionen des Quaders erneut verringern.

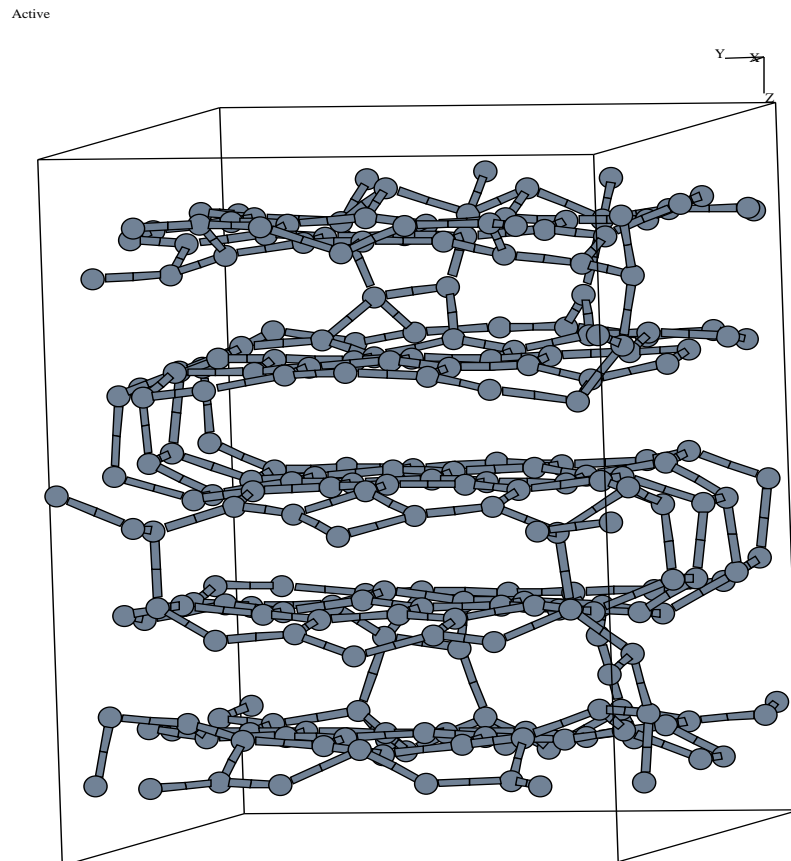


Abbildung 5.1: Bild mit teilweise gebundenen Graphitschichten.

Die ganze Prozedur wiederholt man, bis ungefähr die Dichte des Diamants erreicht wurde. Die Abbildung 5.2 zeigt ein Beispiel dieser Rechnung. Die  $sp^2$  gebundenen Atome wurden hier heller eingezeichnet.

Active

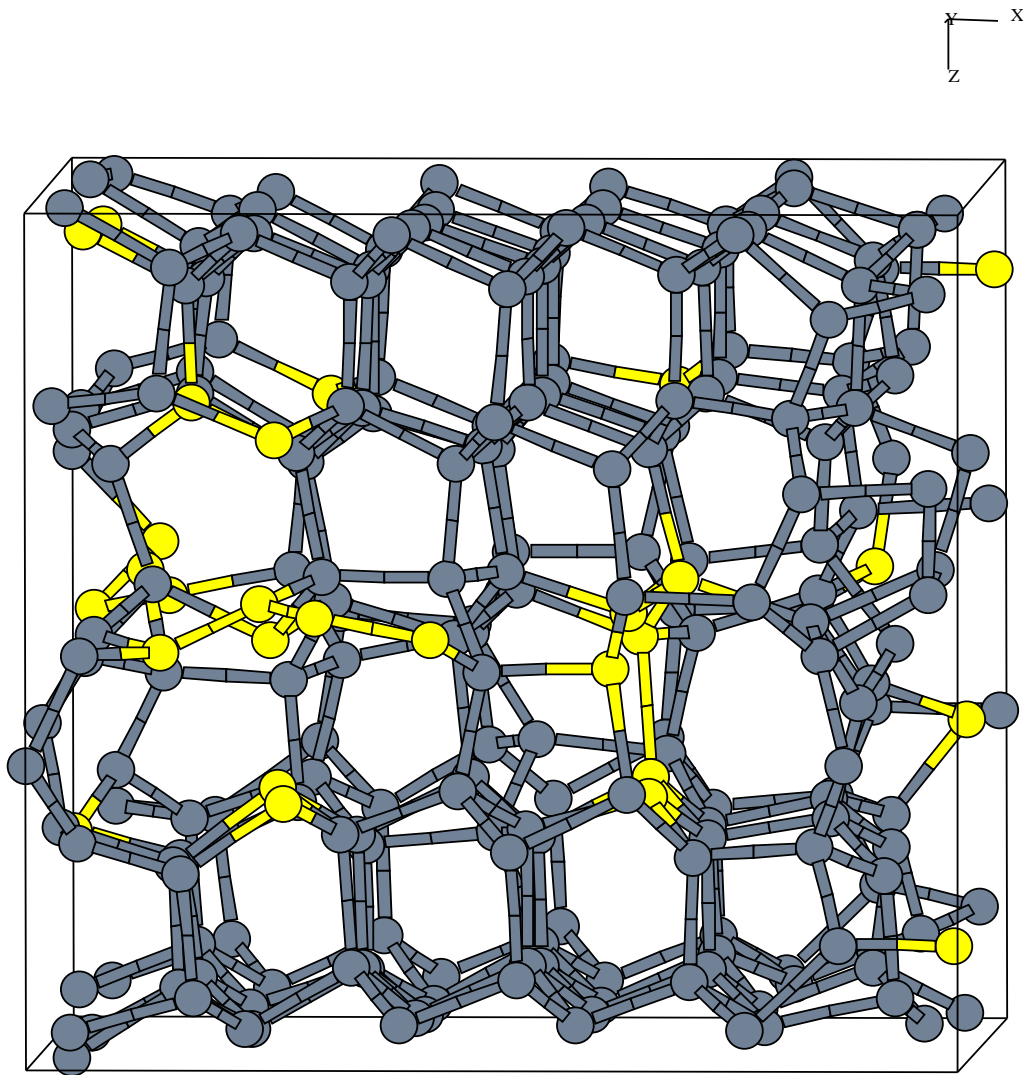


Abbildung 5.2: Bild des neu entstandenen Diamants. Dunkelgrau sind die  $sp^3$  und hellgrau die  $sp^2$  gebundenen Kohlenstoffatome.

Nach dem Bild ist die Struktur sehr diamantähnlich. Eine Statistik der Anzahl der Bindungen zeigt den Anteil der  $sp^3$  Hybridisierung gegenüber der  $sp^2$  Hybridisierung:

Größte Bindungslänge = 1.659 Å

0 Atome mit 0 Bindungen, relativ = 0.00 %

0 Atome mit 1 Bindungen, relativ = 0.00 %

0 Atome mit 2 Bindungen, relativ = 0.00 %

28 Atome mit 3 Bindungen, relativ = 11.20 %

222 Atome mit 4 Bindungen, relativ = 88.80 %

0 Atome mit 5 Bindungen, relativ = 0.00 %

Die Statistik zeigt, daß die ursprüngliche Graphitstruktur im wesentlichen, d.h. abgesehen von einigen Defekten, in eine Diamantstruktur übergegangen ist. Damit ist gezeigt, daß die benutzte Methode den Graphit-Diamant-Übergang beschreiben kann.

Boercker [108] ist den umgedrehten Weg gegangen, indem er die Transformation Diamant zu Graphit simuliert hat. Er hat hier fast dieselben Strukturen aus der Simulation beim Graphitisieren des Diamants bekommen.

## 5.2 Transformation von Graphit-Nanoteilchen

Durch thermische Behandlung und Beschuß kleiner und freier Graphitteilchen bekommt man unterschiedliche Endstrukturen: kurze Nanotuben, gewellte Flächen oder Nanokegel. In einigen Fällen wird die Anfangsstruktur allerdings völlig zerstört.

Wie entstehen diese verschiedenartigen Strukturen aus fast gleichen Anfangsstrukturen? Es gibt eine Beziehung zwischen der erzeugten Struktur und der Höhe der Simulationstemperatur und der Stärke der simulierten Bestrahlung.

Im ersten Beispiel wird hier die Simulation von zwei planaren, parallelen und gleichgroßen Graphitschichten behandelt:

Bereits nach den ersten Simulationsschritten beobachtet man, daß die Graphitflächen sich untereinander in paralleler Richtung zu ihrer Flächen bewegen. Wie zu erwarten ist, haben die Atome der Ränder, die nur eine oder zwei Bindungen haben, eine größere Amplitude in ihrer thermischen Bewegung. Diese verformt die Graphitschichten wie eine Wasseroberfläche. Unweigerlich kommen Atome der zwei benachbarten Schichten näher zusammen und binden sich. Bei gleichgroßen Schichten treten zuerst die Atome der Ränder in Verbindung. Anschließend entfernen sich die zentralen Gebiete der beiden Schichten voneinander, und es entsteht ein abgeflachter Zylinder. Die Dargestellung ist in Abbildung 5.3 zu sehen.

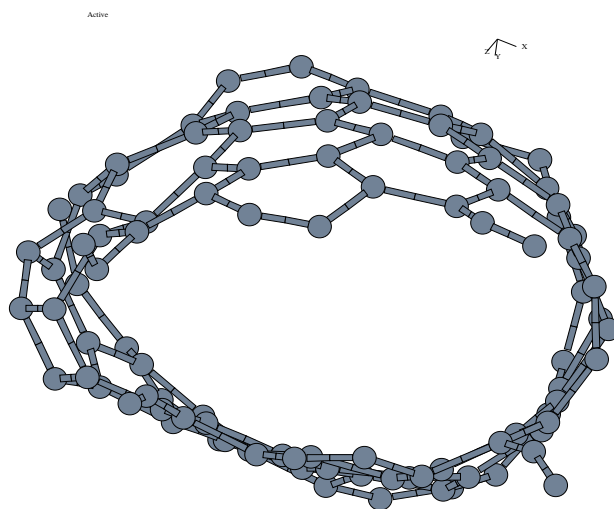


Abbildung 5.3: Zylindrische Nanostruktur, entstanden aus zwei parallelen Graphitschichten.

Der Zylinder verformt sich anschließend lokal durch die thermischen Schwankungen. Es entstehen kurze Ketten an den Rändern des Zylinders. Da der Durchmesser nicht so groß ist, kommen oft benachbarte Ketten näher zusammen und bilden neue Bindungen. Relativ schnell schließt sich, auch wenn nicht komplett, ein Ende des Zylinders.

Das führt dazu, daß sich die Struktur abrundet und sich nach einer Zeit in einen Kugelabschnitt umwandelt. Dabei können auch Dimere oder kleine Ketten wegfliegen. Abbildung 5.4 ist ein Beispiel einer solchen Struktur.

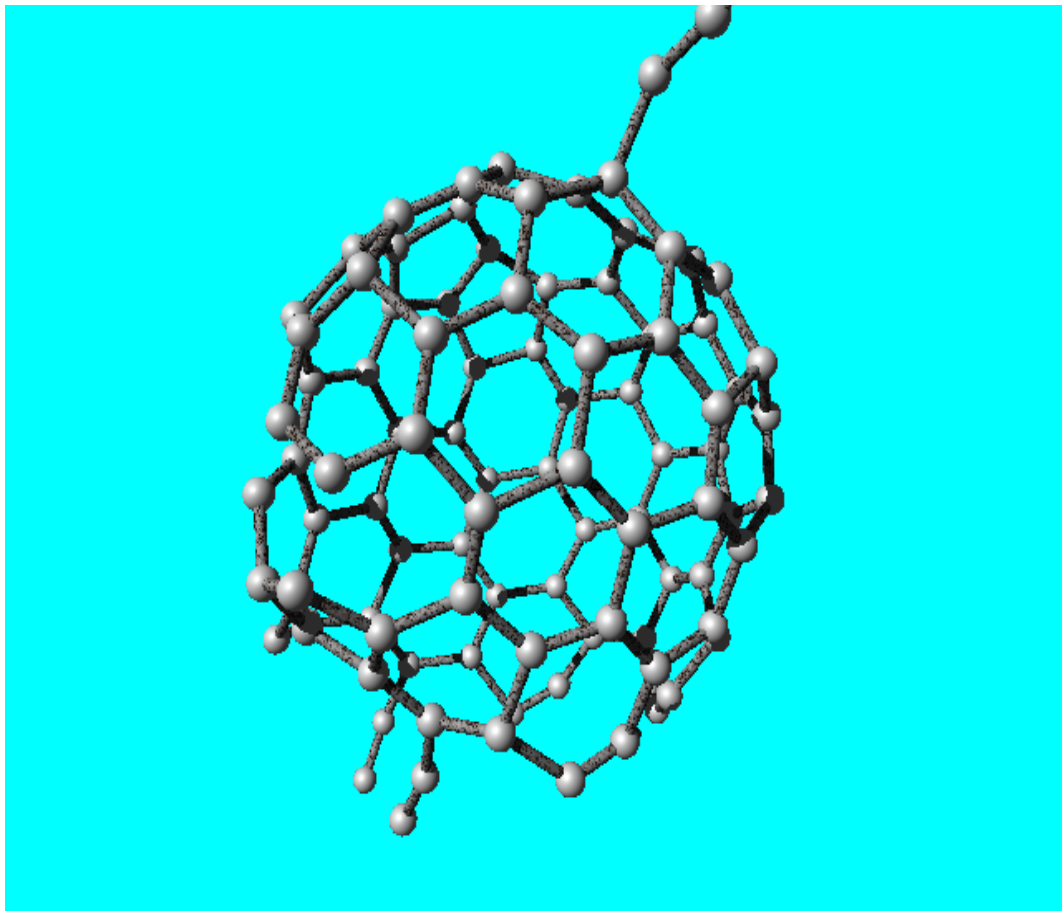


Abbildung 5.4: Kohlenstoff-“Nanoglöckchen”

Längere Simulation kann dazu führen, daß sich die Struktur allmählich zu einem Fulleren umwandelt (Abbildung 5.5).

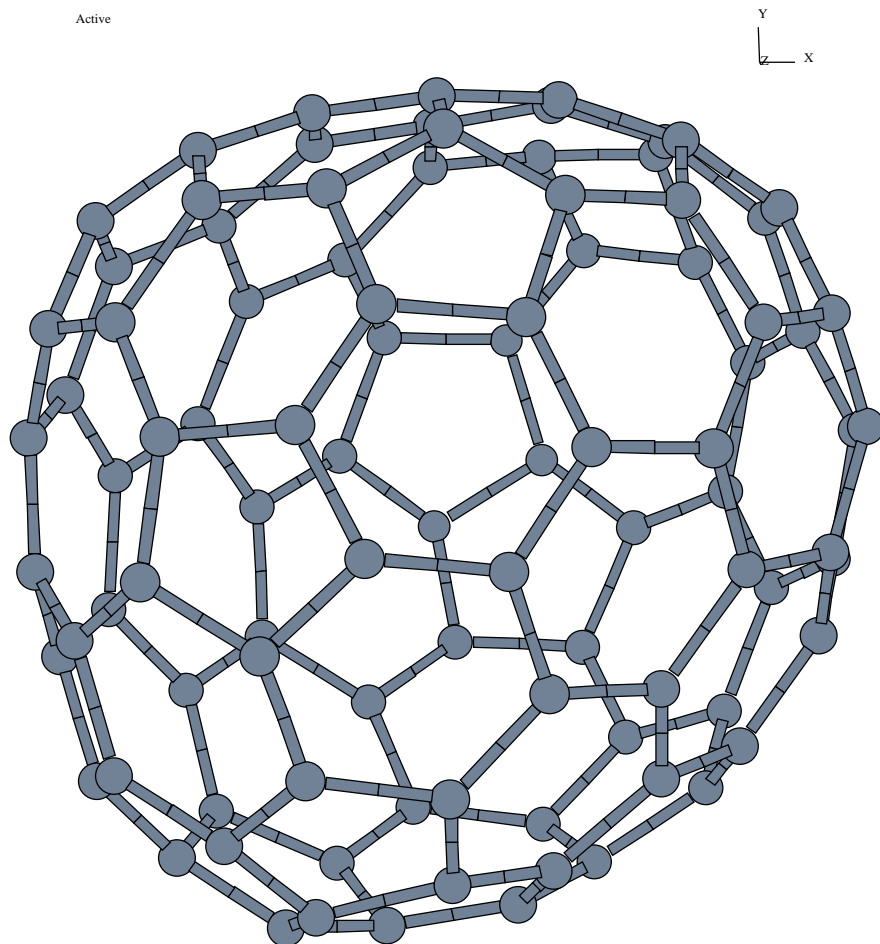


Abbildung 5.5: Fulleren, entstanden aus zwei benachbarten parallelen Graphitschichten.

Ein zweites Beispiel: Eine gespitzte und hohle Struktur ist in einer Simulation entstanden, bei der die Anfangstruktur, eine aus Graphit ausgeschnittene Kugel unter Einfluß von Temperatur (1900K) und Bestrahlung gerechnet wurde. Die Ausgangsstruktur bestand aus drei parallelen und runden Graphitebenen, bei der die mittlere Schicht den größeren Durchmesser hatte. Wie bereits früher beschrieben, gleiten die Graphit-Flächen und Randatome zweier Schichten binden sich an einer Seite. Der Winkel zwischen den zwei Schichten wächst mit

der Zeit und der nichtgebundene Rand der mittleren Schicht nähert sich somit der dritten Schicht. Ab einem bestimmten Abstand entstehen auch hier Bindungen.

Während einiger Pikosekunden hat die Struktur eine S-Form. Da sie energetisch nicht stabil ist, klappt eine Schicht um, und die Struktur erhält die Form einer Schüssel.

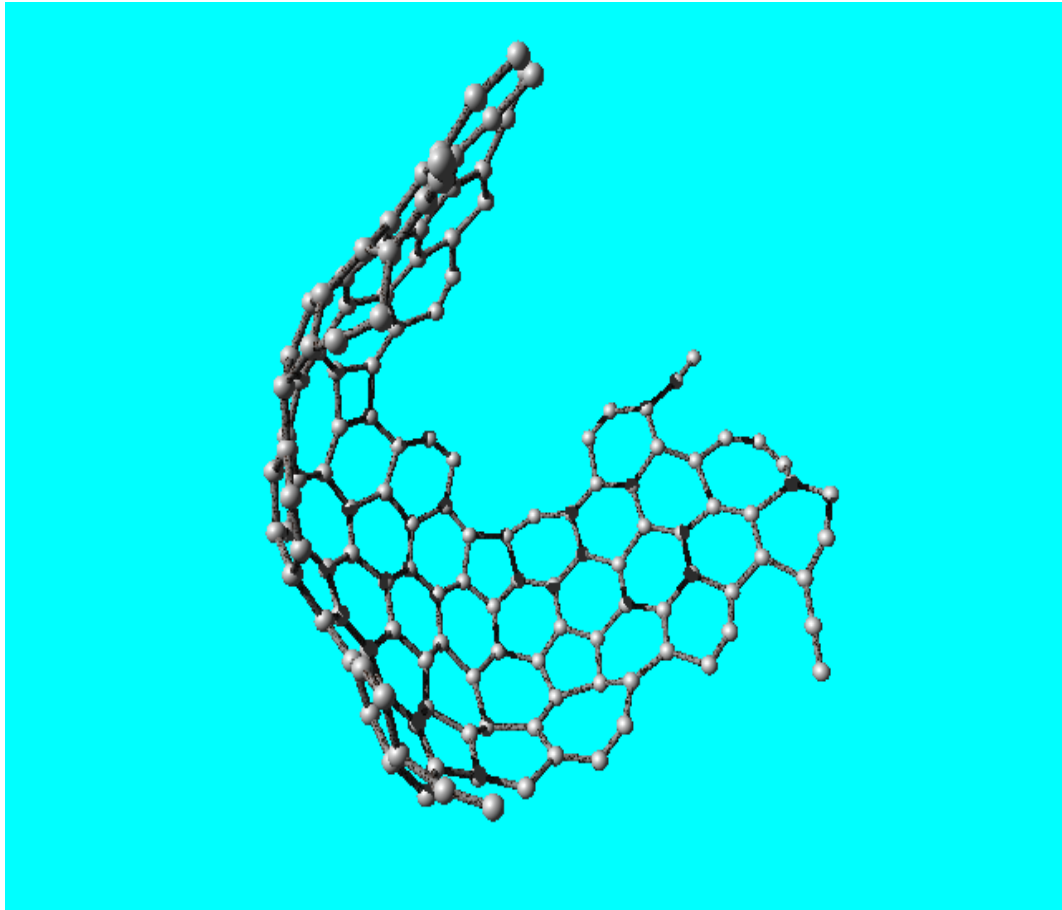


Abbildung 5.6: Bild mit gewellten Flächen und der Form eines Ausschnittes einer Schüssel.

Aber auch diese Form erweist sich als nicht günstig. Die Fläche ist den Spannungen des Randes ausgesetzt. Der Umfang verkleinert sich, und das führt dazu, daß sich die Fläche an mehreren Stellen beult. Das begünstigt wiederum die Verkleinerung der Krümmungen, und die freien Ränder nähern sich aneinander an.

Obwohl diese Ränder nicht ganz genau aufeinandertreffen, entstehen Bindungen, die es der

Struktur ermöglichen, sich zu schließen. An diesem Ende bleibt die Struktur spitz, wie Abbildung 5.7 verdeutlicht.

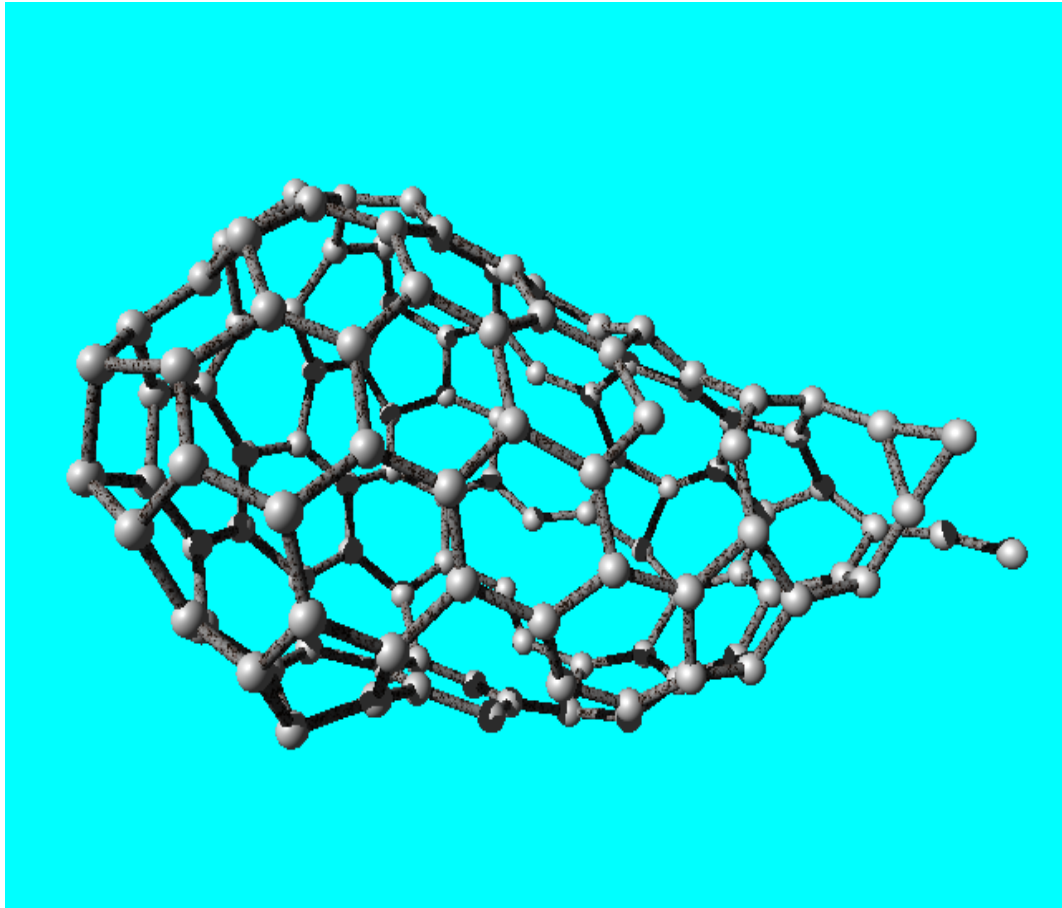


Abbildung 5.7: Bild mit gespitzter und hohler Struktur

Eine andere Transformation von Graphitnanoteilchen ist die in Kohlenstoff-Nanokegel. Nanokegel könnten sich als die kleinsten und härtesten Spitzen z.B. für die STM erweisen. Die  $sp^2$  Bindungen sind unter den stärksten bekannten. Da das Netzwerk von diesen  $sp^2$  Bindungen eine Kegelform hat, kann es in der Nanotechnologie und in Nanomaschinen eine sehr große Rolle spielen.



Solche Nanokegel könnten z.B. durch entsprechende Verfahren aus Graphitteilchen gewonnen werden. Die folgende Simulation beschreibt die theoretische Möglichkeit, das zu realisieren.

Es wurde ein flacher Quader aus einem Massivgraphit im Computer herausgeschnitten. Die zwei Schichten haben dieselbe Größe und Anzahl der Atome und sind in der x-Richtung gegeneinander verschoben. Die Ränder senkrecht zur y-Richtung bestehen aus Kohlenstoffatomketten (Abbildung 5.8). Zur Erleichterung der Visualisierung erhielten die  $sp^0$  Atome die Farbe rot, die  $sp$  gebundenen blau und die  $sp^2$  Atome grün.

Active

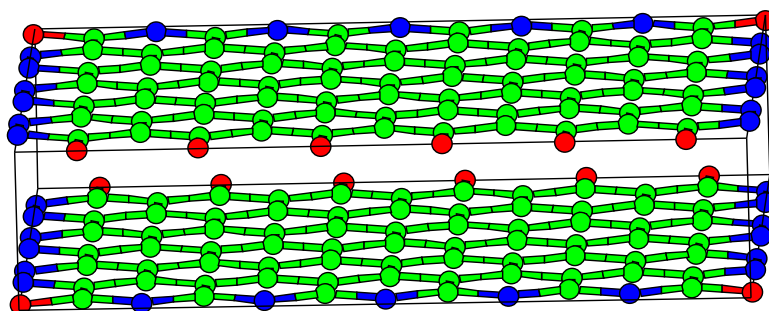


Abbildung 5.8: Bild mit Nanokegel. Anfangsstruktur zwei Graphitschichten. Die Atome mit einer, zwei oder drei Bindungen erhielten die Farben rot, blau bzw. grün.

Nach  $\frac{1}{4}$  Pikosekunde Simulationszeit binden sich zuerst Atome einer xy-Ecke. Hier sind die Atome am labilsten und haben die größte Mobilität. Danach binden sich Atome an den Rändern senkrecht zur y-Richtung. Die Schichten kommen sich dort näher. Durch die Bindung an einer Ecke bleiben die Schichten nicht mehr parallel zueinander, sondern sie stehen etwas schräg. Das begünstigt die Bildung von Bindungen auch an den Rändern der Schichten senkrecht zur x-Achse und mit der gemeinsamen Ecke. Abbildung 5.9 visualisiert dieses Stadium.

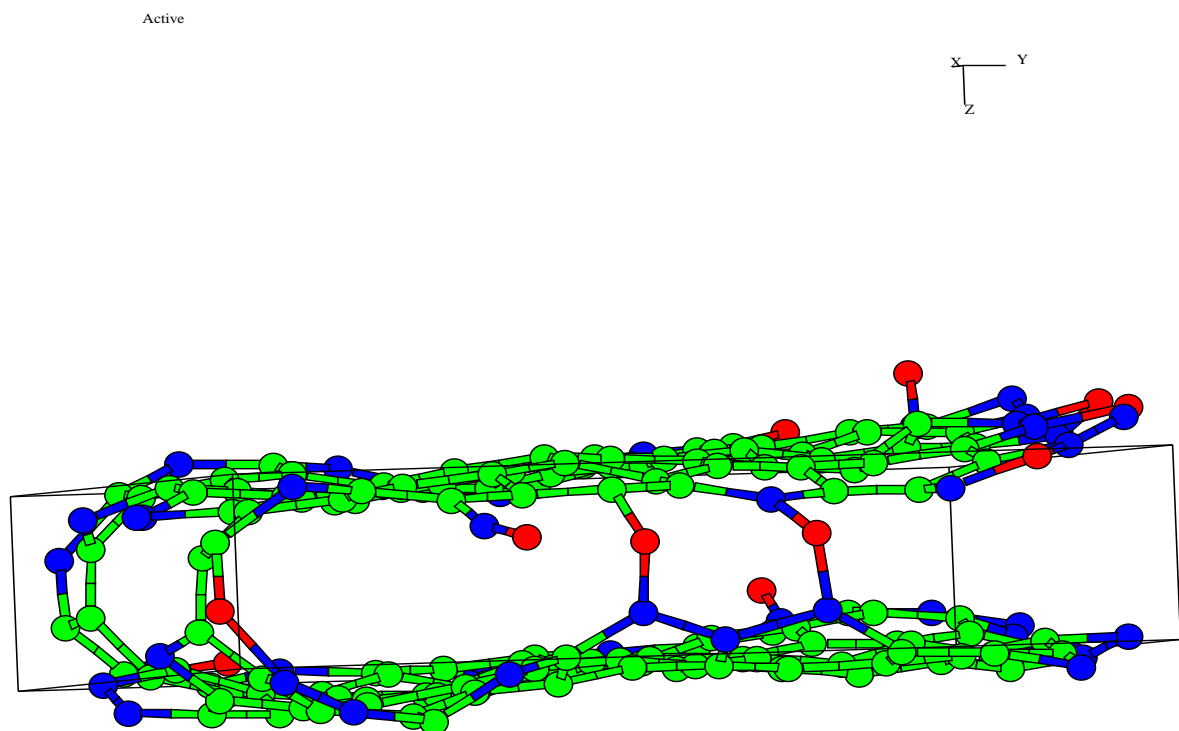


Abbildung 5.9: Vorstufe der Bildung eines Nanokegels aus zwei parallelen Graphitschichten. Die Atome mit einer, zwei oder drei Bindungen erhielten die Farben rot, blau bzw. grün.

Es entstehen immer mehr Bindungen an diesen Ränder, und es bildet sich allmählich ein Kegel

(Abbildung 5.10). Die ursprüngliche Box, mit der die Graphitschichten umrandet waren, wurde mitgezeichnet, um die große Änderung der Struktur zu verdeutlichen.

Active

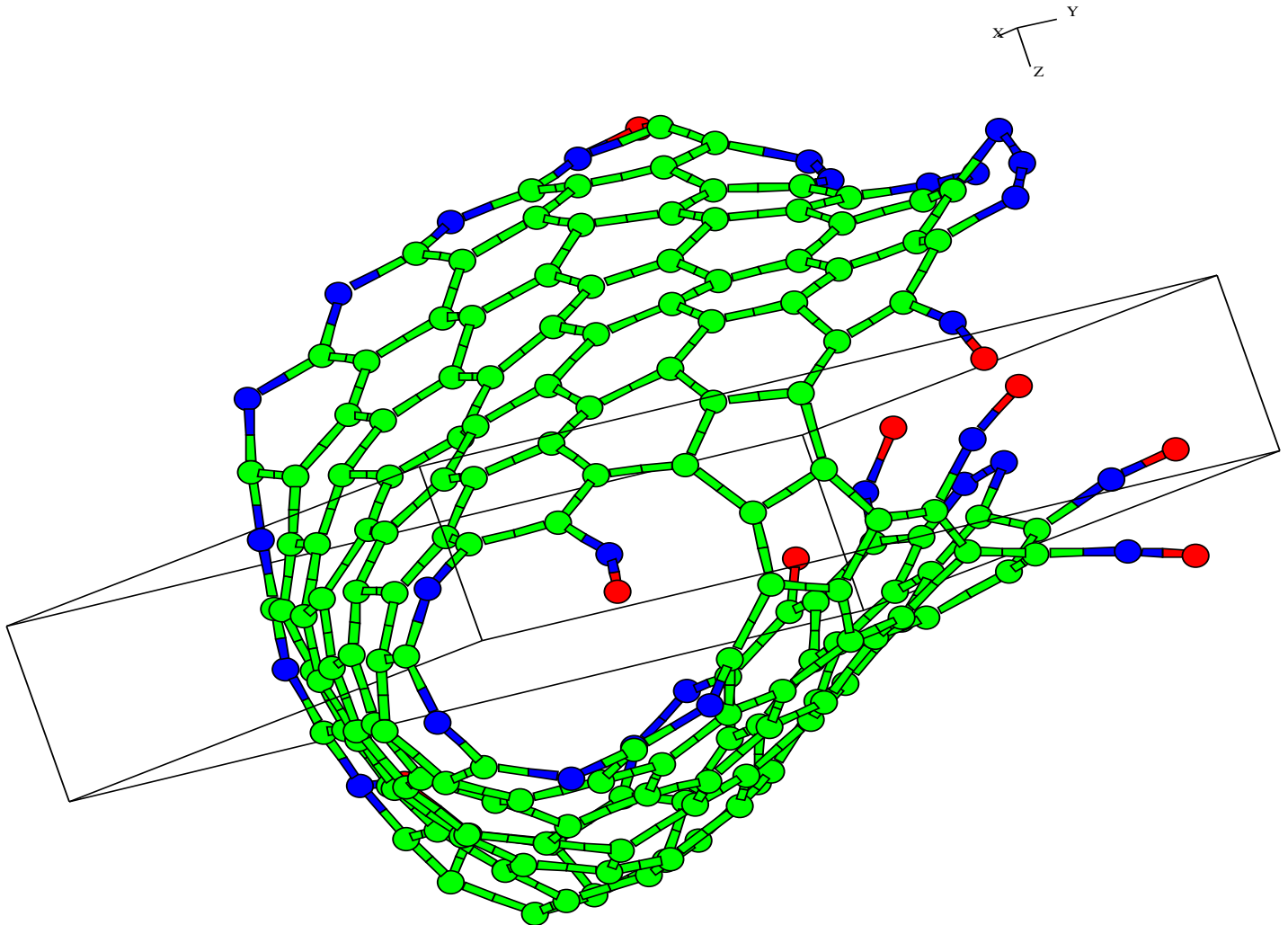


Abbildung 5.10: Entstehung eines Nanokegels. Die Atome mit einer, zwei oder drei Bindungen erhielten die Farben rot, blau bzw. grün.

Nach längerer Simulationszeit stabilisiert sich die Struktur zu einem vermutlich superharten Nanokegel. Superhart, weil sich Graphitschichten in einem Punkt treffen, und es ist wohlbe-

kannt, daß der Young-Modulus senkrecht zur z-Achse im Graphit sehr groß ist. Abbildung 5.11 zeigt die Endstruktur des entstandenen Nanokegels.

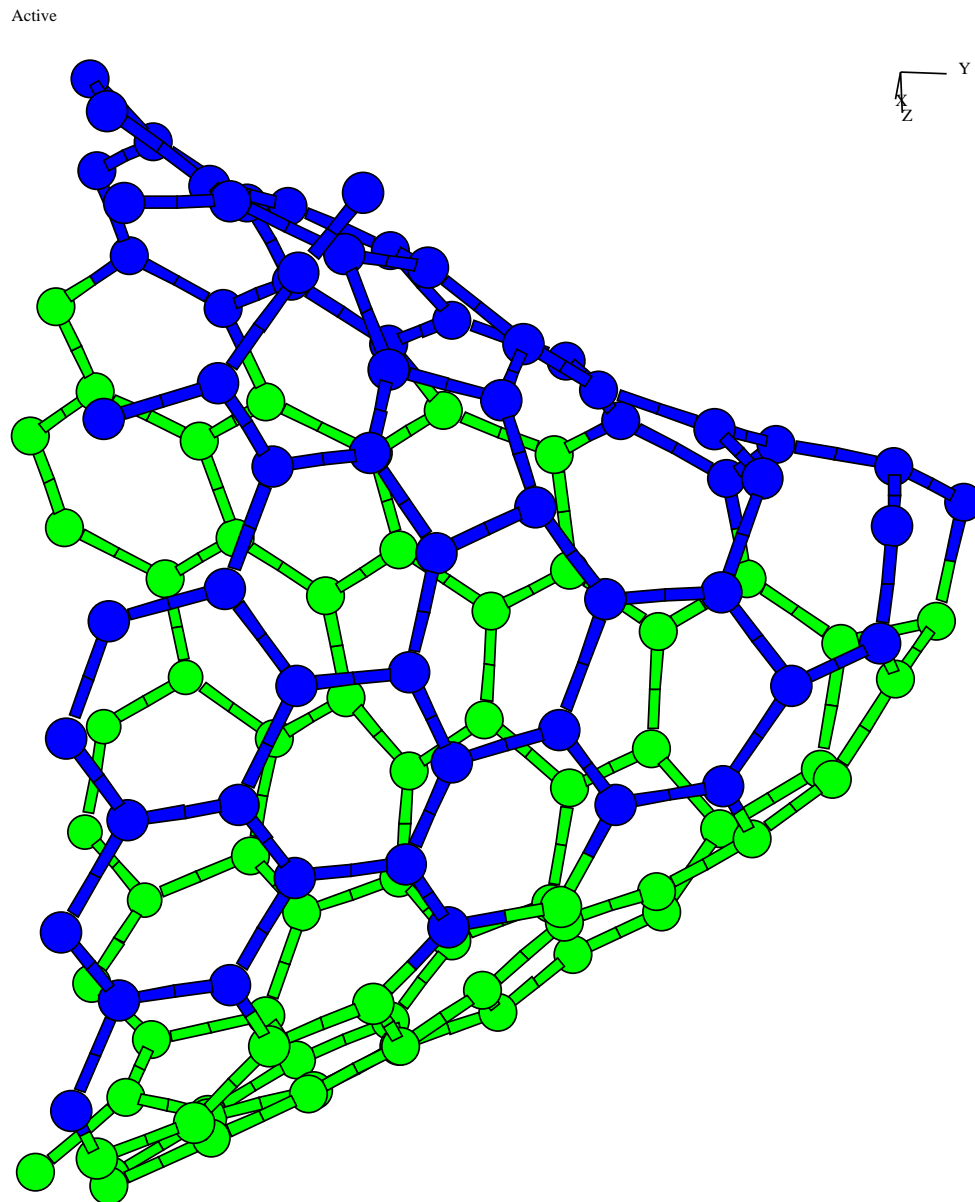


Abbildung 5.11: Kohlenstoff-Nanokegel. Die unterschiedlichen Graustufen sind nur zur besseren Visualisierung.

Das letzte Beispiel zeigt die Transformation zweier schmalen Graphitschichten in einer dünnen Nanoröhre, wie in Abbildung 5.12 zu sehen ist. Durch die geeignete Auswahl der Breiten der Schichten ist es energetisch günstiger, daß sich die Graphitschichten entlang der Längen binden. Im Vergleich dazu hat Zhang [109] eine Nanotube erzeugt, bei der sich nur die Breiten der zwei Graphitschichten binden.

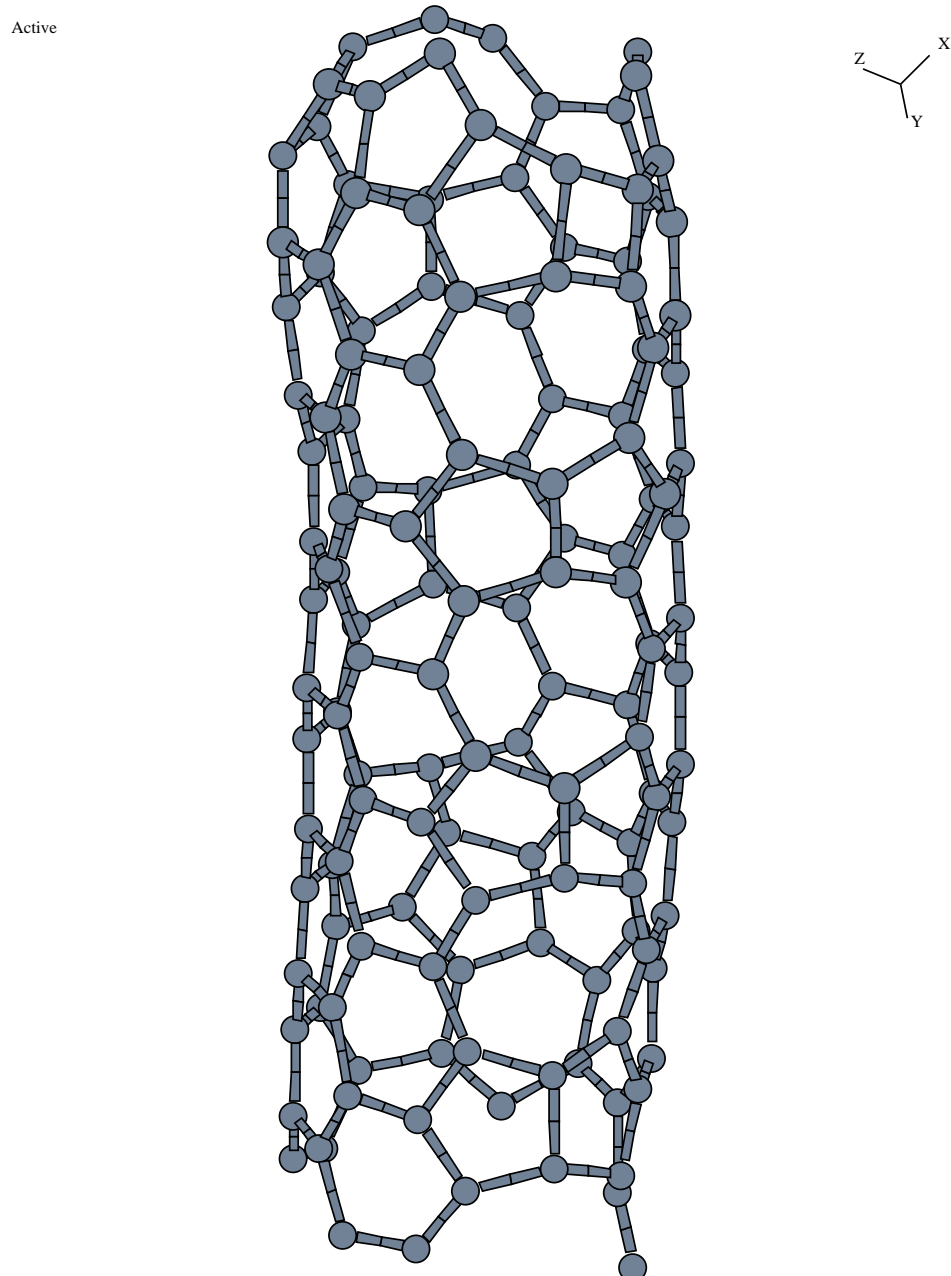


Abbildung 5.12: Entstandene Nanoröhre aus zwei schmalen Graphitschichten.

### 5.3 Transformation amorpher Kohlenstoff-Nanoteilchen

Durch die thermische Behandlung und den Beschuß kleiner und freier amorpher Kohlenstoffteilchen bekommt man, wie unter dem Elektronenmikroskop beobachtet, kleine fullerenähnliche Strukturen. Die Berechnungen zeigen und beweisen auch theoretisch, daß solche Transformationen möglich sind.

Ein im Computer erzeugter amorpher Kohlenstoffcluster bestehend aus 200 Atomen wurde auf 2000K erhitzt und mit einer moderaten Intensität bestrahlt. Die mittlere Energie beim Stoß war ca. 2.5eV.

Wegen der hohen Temperatur und der simulierten Bestrahlung vergrößern sich die Abstände zwischen den Atomen der Startkonfiguration. Bereits nach wenigen Picosekunden Simulationszeit bilden sich gekrümmte äußere Flächen. Mit der Zeit vereinen sie sich zu einer Schale oder zu einem Schalenabschnitt. Einige Atome bilden Dimere oder Ketten und fliegen während der Simulation weg.

Durch die akkumulierte Energie, wegen der Bestrahlung, migrieren Atome vom Inneren der Struktur nach Außen. Sie werden von der äußeren Schale aufgenommen. Falls die Schale in dieser Konfiguration energetisch ungünstig ist, werden sich Dimere bilden, die die Schale verlassen und wegfliegen. Es bedarf einer längeren Simulationszeit, bis die gesamte Struktur fullerenähnlich wird. Abbildung 5.13 zeigt das Endbild einer solchen Transformation.

Zu ähnlichen Ergebnissen ist auch Chelikowsky [110] gekommen, wobei er sein - für Silizium entwickeltes - interatomares Potential [59] mit einigen Änderungen benutzt hat.

Chelikowsky [110] beginnt mit 60 Atome in einer Box so, daß sich die Atome nicht näher als 2Å kommen. Die Starttemperatur ist 7000K und das System wird allmählich gekühlt. Der Zeitschritt beträgt 2fs und die Gesamtsimulationszeit ist 2ps. In dieser Zeit wird die Temperatur bis 1000K gesenkt.

In dieser Simulation bilden die Atome zuerst Dimere und Ketten. Mit der Zeit vereinen sich die Ketten und bilden fünf- und sechsfach-Ringe. Am Ende der Simulation ist ein fullerenähnliches Objekt entstanden.

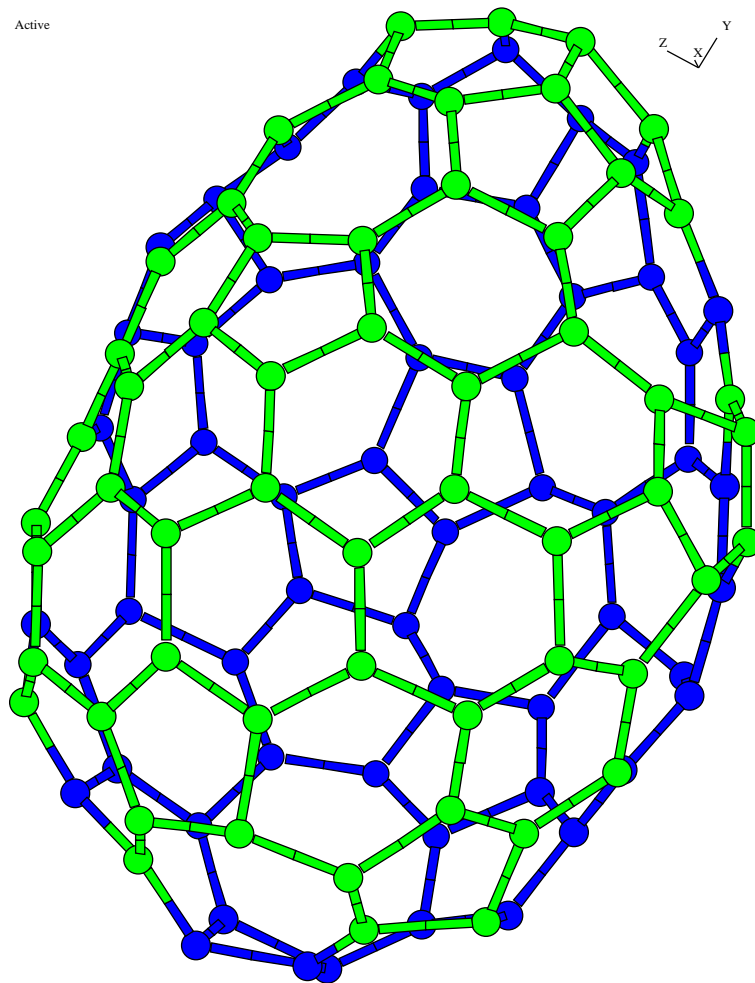


Abbildung 5.13: Fullerenähnliche Struktur, erzeugt durch thermische Behandlung und Beschuß eines amorphen Kohlenstoffteilchens. Die unterschiedlichen Graustufen sind nur zur besseren Visualisierung.

Anhand dieser theoretischen Experimente kann man sagen, daß bei hoher Temperatur amorphe Partikel in fullerenähnliche Gebilde zu transformieren neigen. Die simulierte Bestrahlung begünstigt diesen Prozeß.

## 5.4 Transformation Diamant-Kohlenstoffzwiebel

Kohlenstoffzwiebeln bestehen aus graphitischen Schalen und können durch Bestrahlung von Graphit [111, 112] oder amorphem Kohlenstoff [113, 114] oder durch thermische Behandlung von ultrafeinem Diamantpulver mit einer Korngröße weniger Nanometer Durchmesser [115] erzeugt werden. Der kleinere Schalenabstand als der im Graphit führt dazu, daß ein sehr hoher Selbstdruck im Inneren der Kohlenstoffzwiebel entsteht. Er ist die Ursache der Diamantkeimbildung im Zentrum der Zwiebel. Die Kohlenstoffzwiebel ist eine Druckzelle für die Entstehung des Diamantkeimes [113, 114].

Nach meinem Wissen wurde hier zum ersten Mal [116] die Transformation von nanometergroßen Diamantkörnern in zweischalige Kohlenstoffzwiebeln theoretisch mittels Molekulardynamik simuliert. Es wurde gezeigt, daß Diamantpartikel mit mehr als 150 Atome sich bei Temperaturen oberhalb von 1000K in zweischalige Kohlenstoffzwiebeln umwandeln. Eine simulierte Bestrahlung beschleunigt die Transformation und modifiziert die wichtigen Größen der Kohlenstoffzwiebel und zwar den hohen Druck im Kern und die Anzahl der  $sp^3$  gebundenen Atome, die die Verbindungen zwischen den konzentrischen Schalen schaffen.

Wir haben den Reaktionspfad befolgt, der experimentell in [115] beobachtet wurde. Die Startstruktur ist die des Diamants. Die Koordinaten des Modells wurden ausgewählt durch das "Ausschneiden" einer Kugel aus einer ausgedehnten Diamantstruktur. Die Anzahl der Atome per Partikel variiert zwischen 122 und 275 Atome. Die Strukturen wurden einer Temperung zwischen 1400K und 2800K unterzogen. Dabei wurde die Evolution des Systems mittels Quantenmolekulardynamik untersucht. Es wurde die Methode, die im Kapitel 2.2 beschrieben wurde, benutzt.

Die Temperatur wurde alle 30, 50 oder 100 Schritte durch die Ankopplung an ein Wärmebad skaliert. Um eine Bestrahlung der Atome zu simulieren, wurde nach jedem 30. oder 50. Schritt ein Atom nach dem Zufallsprinzip ausgewählt und in eine zufällige Richtung gestoßen. Die damit übertragene kinetische Energie variiert zwischen 0 und 33eV. Zum Vergleich ist die benötigte Energie, um ein Atom aus seinem Gitterplatz zu entfernen, für Graphit 10 und 25eV und für Diamant 35eV [114].



Pos.	$N_0$	$D$	$T$	$t_{total}$	$E$	$N_1$	$N_2$	$\frac{N_2}{N_1}$	$d$	cross
		(nm)	(K)	(ps)	(eV)				(nm)	links
1	159	1.2	1600	12.4	0.0	31	118	3.81	0.27	4
2	159	1.2	2100	47.1	15.0	26	119	4.58	0.26	2
3a	159	1.2	2200	24.5	5.1	26	119	4.58	0.26	3
3b	159	1.2	2200	117.8	129.9	0	74	-	-	0
4a	159	1.2	2300	39.9	13.3	24	115	4.79	0.27	1
4b	159	1.2	2300	415.8	486.5	0	0	-	-	0
5	159	1.2	1800	196.4	158.9	28	115	4.11	0.25	3
6	191	1.3	1600	42.8	19.8	26	129	4.96	0.29	0
7	191	1.3	1700	51.9	6.6	33	129	3.91	0.26	1
8	191	1.3	1900	43.8	16.9	30	133	4.43	0.27	4
9	191	1.3	1700	81.2	47.2	24	129	5.38	0.29	0
10	275	1.4	2800	43.1	17.0	52	185	3.56	0.29	1
11	275	1.4	2500	53.6	78.1	40	155	3.88	0.28	1
12	275	1.4	2300	14.4	6.0	50	187	3.74	0.31	6
13	275	1.4	2500	33.9	14.8	18	191	10.61	0.64	0
14	525	1.8	2300	3.3	1.0	116	272	2.34	0.34	8
15	525	1.8	2300	2.2	0.5	93	294	3.16	0.39	11
16	525	1.8	2300	2.4	0.3	119	278	2.34	0.34	12
17	849	2.1	2300	0.9	0.03	393	406	1.03	0.35	23

Tabelle 5.1: Typische Parameter der ausgewählten Kerne der Kohlenstoffzwiebeln, gewonnen aus sphärischen Diamantpartikel. Hier bedeuten  $N_0$  die Anzahl der Atome des ursprünglichen Diamantclusters,  $D$  den entsprechenden Durchmesser,  $T$  ist die Temperatur des Clusters während der Simulation,  $t_{total}$  ist die Gesamtsimulationszeit,  $E$  ist der mittlere akumulierte Energietransfer per Atom durch die simulierte Bestrahlung,  $N_1$  und  $N_2$  sind die Anzahl der Atome der inneren und äußeren Schale,  $d$  ist der Abstand zwischen den Schalen. cross links bedeutet die Anzahl der Bindungen zwischen der inneren und äußeren Schale, d.h. die Anzahl der  $sp^3$  Bindungen der Struktur.

Auf diese Art wurden ca. 50 Diamantpartikel analysiert. Die  $11\text{\AA}$  großen Körner mit ca. 120 Atomen defragmentierten oder bildeten fullerenähnliche Käfige. Die meisten Diamantpartikel mit ca. 150 Atome und  $12\text{\AA}$  Durchmesser transformierten sich in Embryonen von zweischaligen Kohlenstoffzwiebeln.

Die Abbildungen 5.14, 5.15 und 5.16 illustrieren einen Transformationsprozeß. Das ursprüngliche Diamantkorn, bestehend aus 191 Atomen (Abb. 5.14) wird auf eine Temperatur von 1600K erhitzt. Diese wird regelmäßig skaliert (alle 50 oder 100 Schritte), um eine Überhitzung des Clusters zu vermeiden. Die Steigung der Temperatur wird durch die simulierte Bestrahlung verursacht. Die Simulationszeit beträgt insgesamt ca. 47ps.

Bereits unter 1ps graphitisiert die Oberfläche des Diamants (Abb. 5.15). Die Diamantstruktur im Innern schwindet allmählich, während einige Kohlenstoffatome den Cluster verlassen. Die weitere Entwicklung des Systems kann als typisch für die Bildung von Kohlenstoffzwiebeln aus unterschiedlichen Stoffen, wie amorpher Kohlenstoff und graphitisch- oder diamantähnlichen Kohlenstoffpartikel, angenommen werden.

Die Endstruktur besteht aus zwei quasi-konzentrischen graphitischen Schalen und stellt den Kern einer Kohlenstoffzwiebel dar (Abb. 5.16).

Abbildung 5.18 zeigt die Quer-Verbindungen (cross links) zwischen den Schalen der Kohlenstoffzwiebel. Diese wurden von den Experimentatoren vermutet. Sie bilden die Initiatoren der Diamantkeime der Kohlenstoffzwiebel bei ihrer quasi drucklosen Transformation in Diamant.

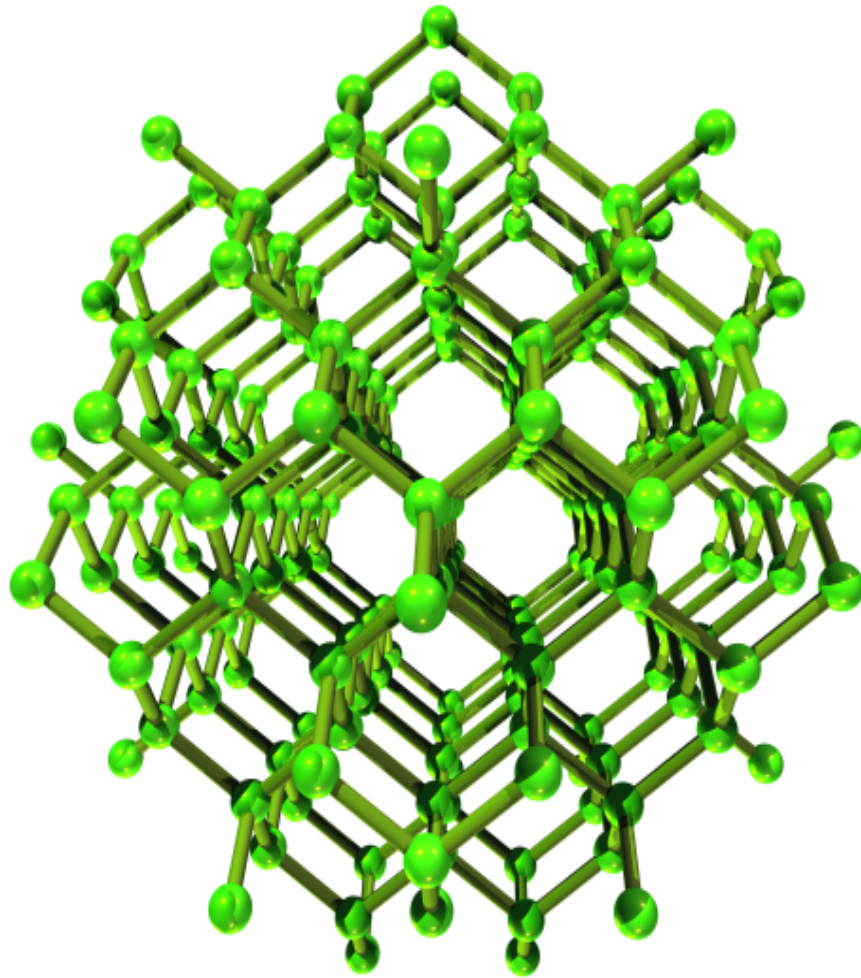


Abbildung 5.14: Transformation eines Diamantpartikels in einen Embryo einer zweischaligen Kohlenstoffzwiebel bei 1600K unter simulierter Bestrahlung **a**, Anfangsstruktur: ein Diamant aus 191 Atomen.

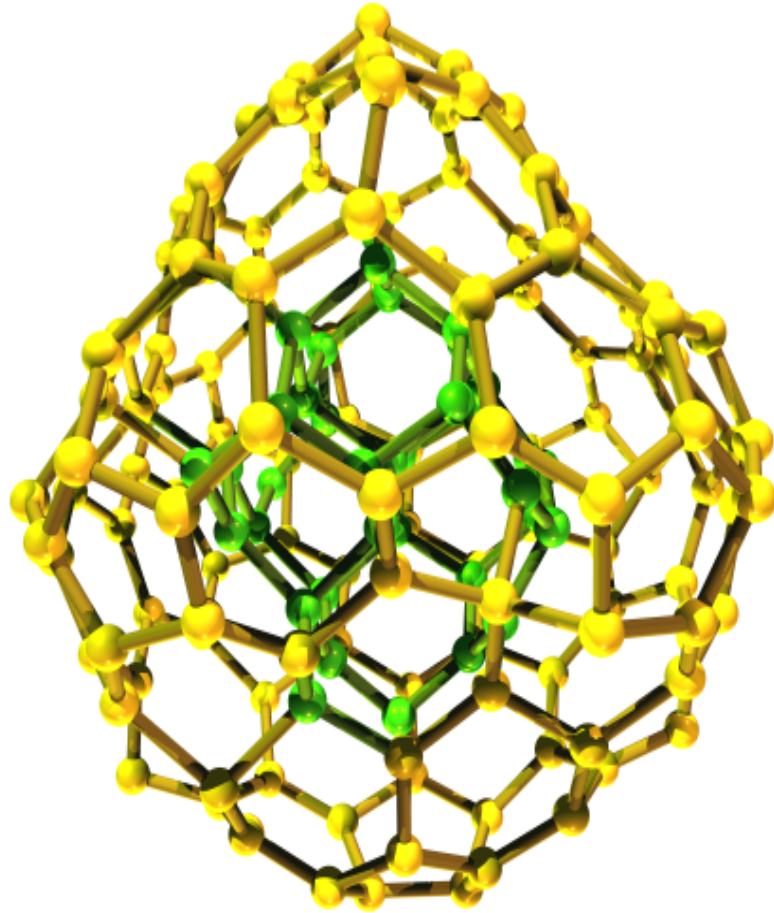


Abbildung 5.15: Transformation eines Diamantpartikels in einen Embryo einer zweischaligen Kohlenstoffzwiebel bei 1600K unter simulierter Bestrahlung **b**, Zwischenstadium nach 1ps: ein runder graphitischer Käfig (gelb) mit einem diamanähnlichen Kern (grün).

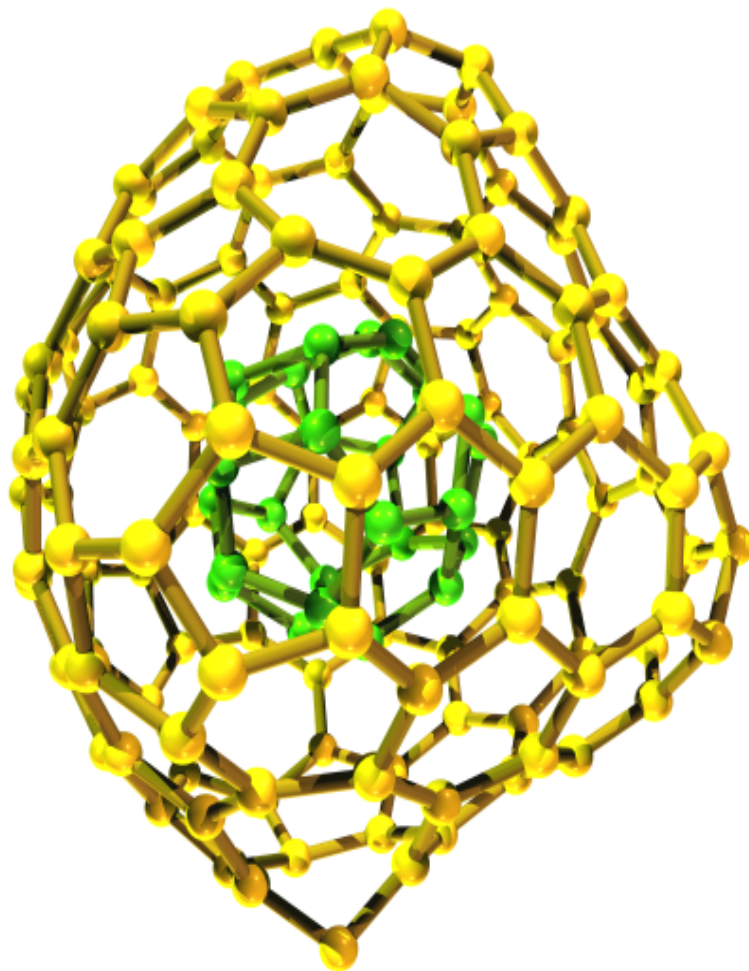


Abbildung 5.16: Transformation eines Diamantpartikels in einen Embryo einer zweischaligen Kohlenstoffzwiebel bei 1600K unter simulierter Bestrahlung **c**, Endstruktur nach 40ps: zweischalige Kohlenstoffzwiebel (grün: innere Schale, gelb: äußere Schale).

Abbildung 5.17 zeigt die Anzahl der Atome über dem Abstand vom Schwerpunkt der Kohlenstoffzwiebel. Man ersieht sofort, daß die Struktur aus zwei konzentrischen Schalen besteht. Die Breiten der peaks weisen auf nicht perfekt sphärischen Schalen hin.

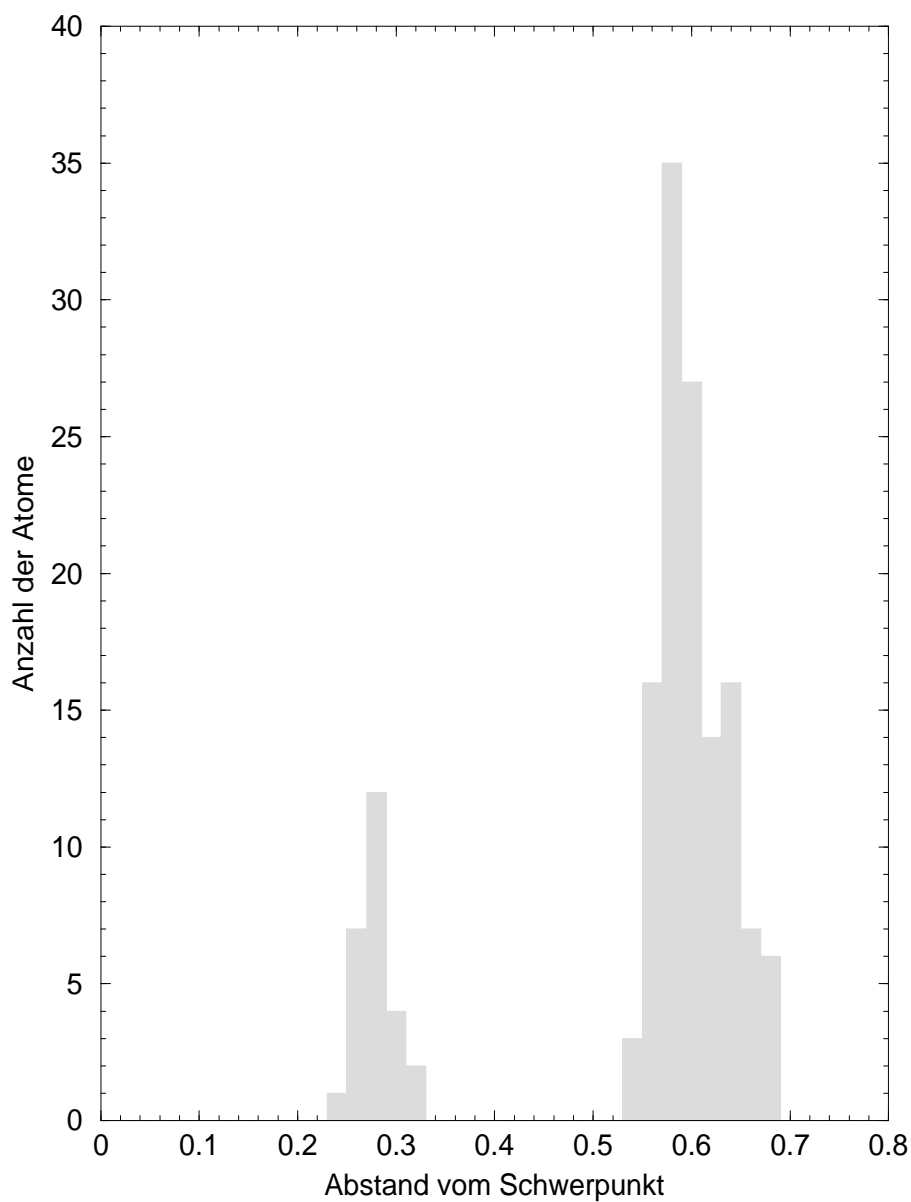


Abbildung 5.17: Anzahl der Atome vs. Abstand vom Schwerpunkt für die Struktur in Abbildung 5.16.

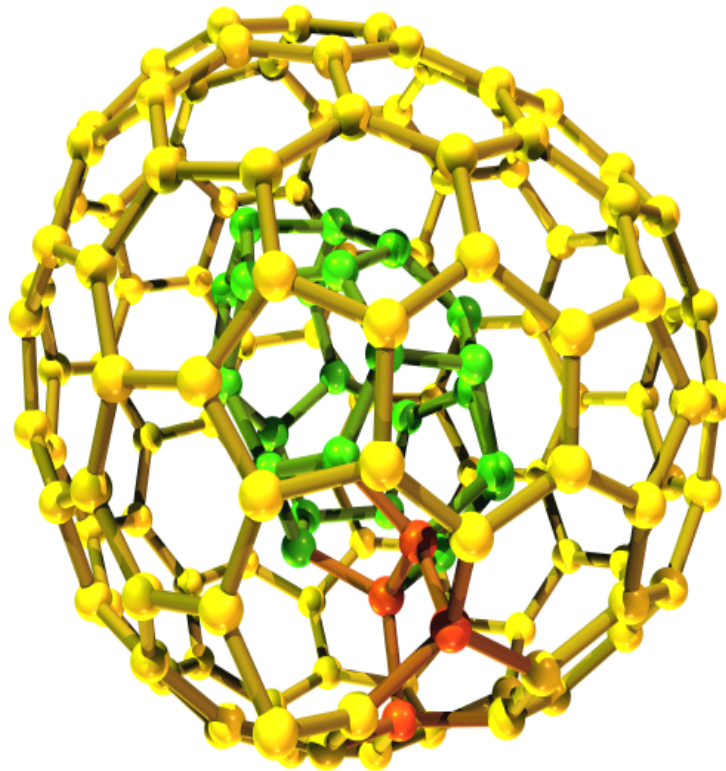


Abbildung 5.18: Der Kern einer Kohlenstoffzwiebel mit cross links zwischen den beiden quasi-konzentrischen graphitischen Schalen (grün: innere Schale, gelb: äußere Schale, rot: Querverbindungen zwischen den beiden Schalen). Siehe dazu noch den Anhang A.

Es sollen noch mehrere Beispiele von der Umwandlung Diamant in Kohlenstoffzwiebel gezeigt werden:

Hier wurde zuerst eine normale Bestrahlungsintensität gewählt. Nach 20000 Schritten ist eine Kohlenstoffzwiebel mit drei cross links entstanden (Abbildung 5.19).

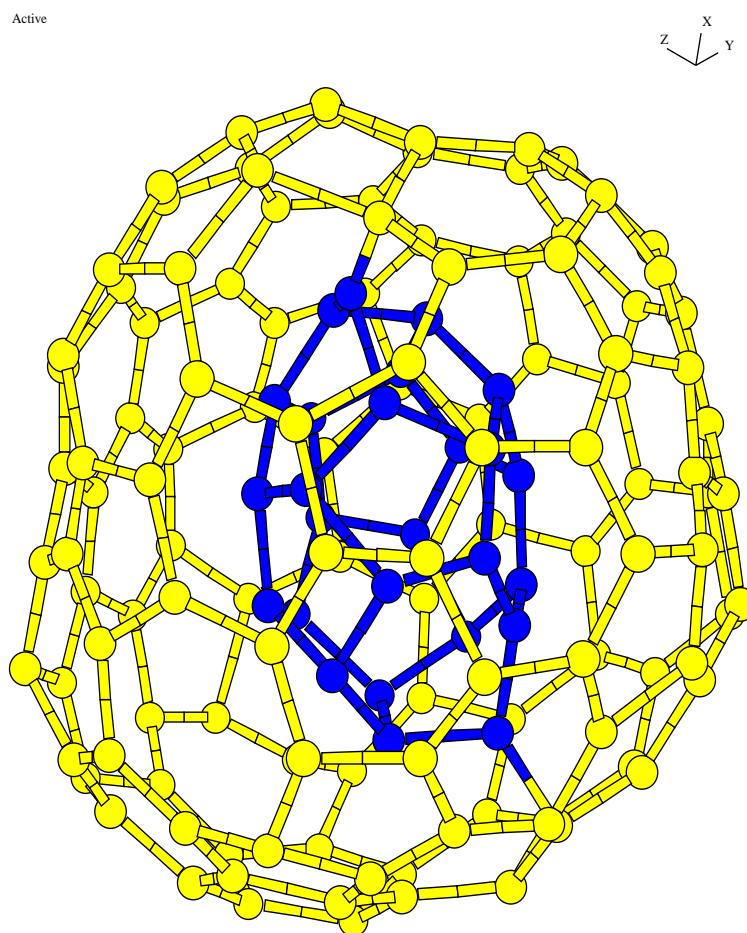


Abbildung 5.19: Zwischenstadium bei der Transformation Diamant  $\rightarrow$  Kohlenstoffzwiebel  $\rightarrow$  Fulleren nach ca. 25ps Simulationszeit. Die Atome der inneren Schale sind dunkelgrau und die äußeren Schale hellgrau dargestellt.

Erhöht man die simulierte Bestrahlungsintensität, wandelt sich diese Zwiebel in eine stabilere, fullerenähnliche Struktur um (Abbildung 5.20).



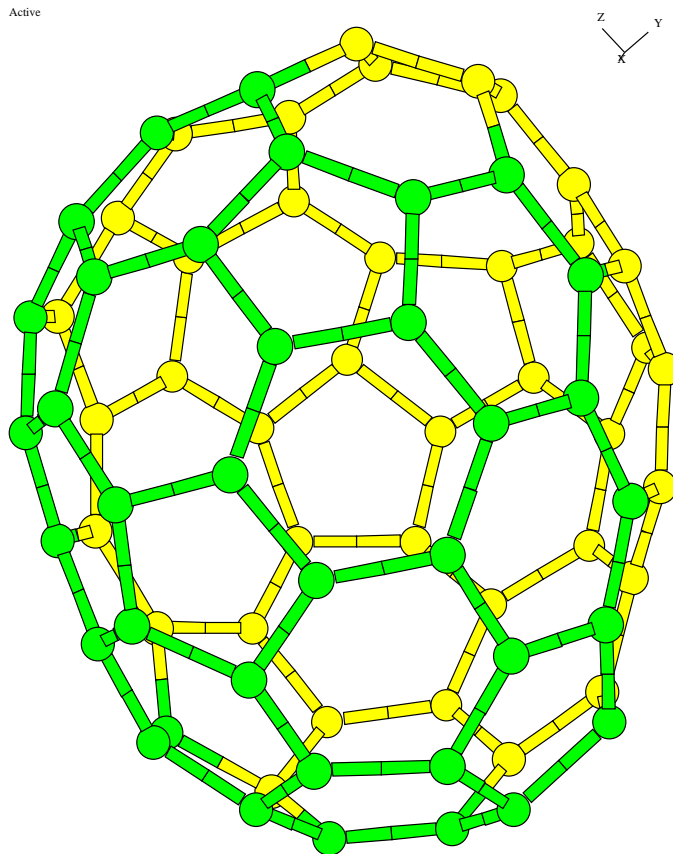


Abbildung 5.20: Endstadium bei der Transformation Diamant  $\rightarrow$  Kohlenstoffzwiebel  $\rightarrow$  Fulleren. Die unterschiedlichen grauwerte dienen nur zur besseren Darstellung.

Dieser Prozeß findet wie folgt statt: zuerst öffnet sich die äußere Schale und es entsteht eine Kette aus mindestens zwei Atomen. Durch die thermische Bewegung und Stöße durch die Bestrahlung fliegt das entstandene Dimer oder die Kette weg. Die Öffnung führt dazu, daß sich die innere Schale ihr nähert. Es entstehen und verschwinden zahlreiche cross links zwischen der inneren Schale und der äußeren in der Nähe der Öffnung. Die Amplitude der wellenförmigen Bewegung der inneren Schale wächst, und nach einer Zeit öffnet sie sich. Atome von ihr migrieren zur äußeren Schale und helfen ihr dazu, sich zu schließen. Es verbleiben Reste der inneren Schale im Zentrum des Teilchens. Einige Atome davon werden von der äußeren Schale aufgenommen. Die Struktur ist jetzt fullerenähnlich mit einigen Ketten im Inneren.

Je nach den eingestellten Parametern Temperatur und Bestrahlungsintensität kann bis zum

Ende der Simulation folgendes passieren:

- Die Struktur desintegriert. Es bilden sich Ketten und Dimere, die wegfliegen. Die kinetische Energie ist durch die Temperatur und / oder Bestrahlungsintensität so hoch, daß die Bindungsenergie kleiner als die kinetische wird.
- Im Gegensatz zur ersten Variante kann das System eine stabile und fullerenähnliche Struktur mit einigen Ketten im Inneren erreichen.
- Einige Strukturen werden zu Fullerenen wie in Abbildung 5.20.
- Es werden Kohlenstoffzwiebeln mit zwei Schalen erzeugt, aber die Schalen zeigen Defekte. Mindestens eine der Schalen kann auch offen sein wie in Abbildung 5.21.

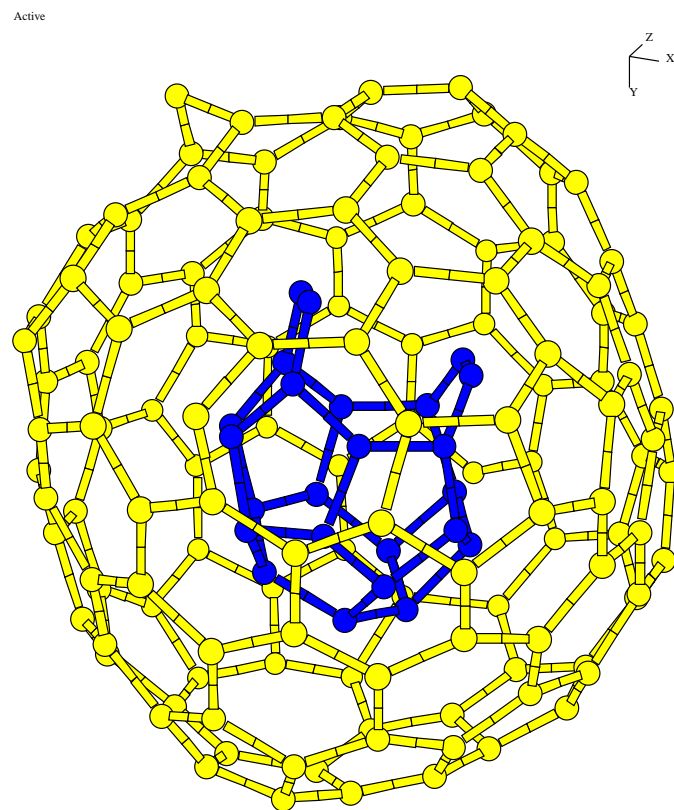


Abbildung 5.21: Transformation Diamant  $\rightarrow$  Kohlenstoffzwiebel mit Defekte. Die Atome der inneren Schale sind dunkelgrau und die äußeren Schale hellgrau dargestellt.

- Die Schalen können auch tangent sein. In Abbildung 5.22 ist auch ein Dimer im Inneren der kleinen Schale zu sehen.

Active

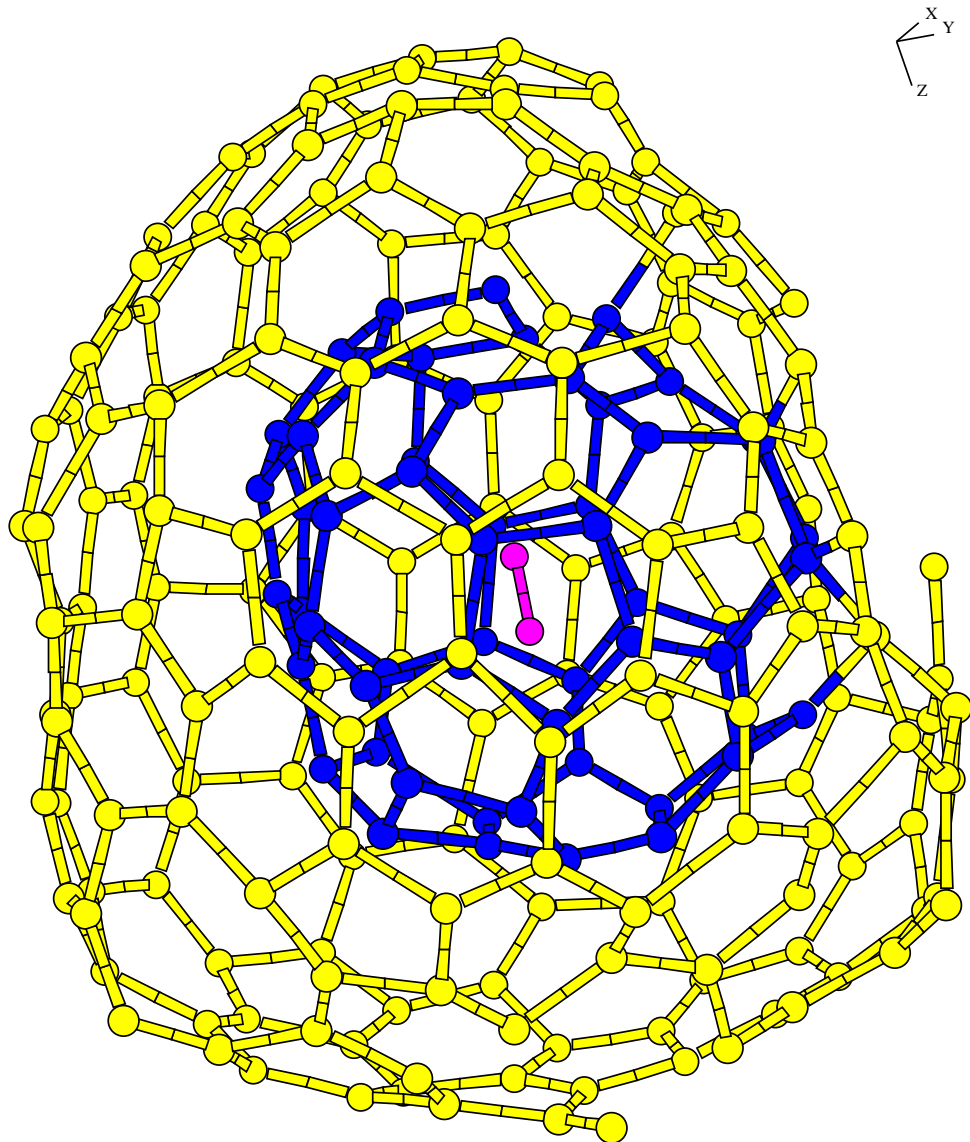


Abbildung 5.22: Transformation Diamant  $\rightarrow$  Kohlenstoffzwiebel mit tangentialen Schalen. Die Atome der inneren Schale sind dunkelgrau, die der äußeren Schale hellgrau, und der Dimer grau dargestellt.

- Die Schalen können mit Ketten und Dimeren versehen sein (Abbildung 5.23).

Active

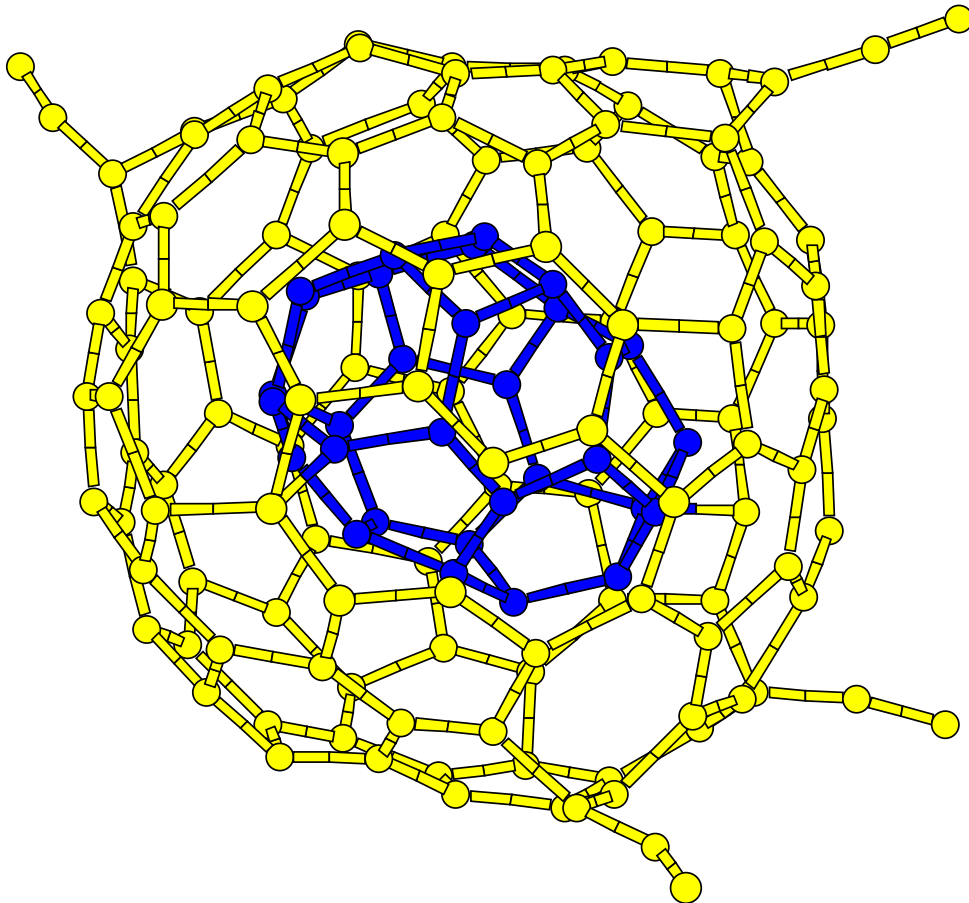
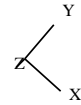


Abbildung 5.23: Transformation Diamant  $\rightarrow$  Kohlenstoffzwiebel mit Ketten. Die Atome der inneren Schale sind dunkelgrau und die äußeren Schale hellgrau dargestellt.

- Der ursprüngliche Diamant transformiert in eine stabile Kohlenstoffzwiebel mit zwei Schalen (Abbildung 5.24).

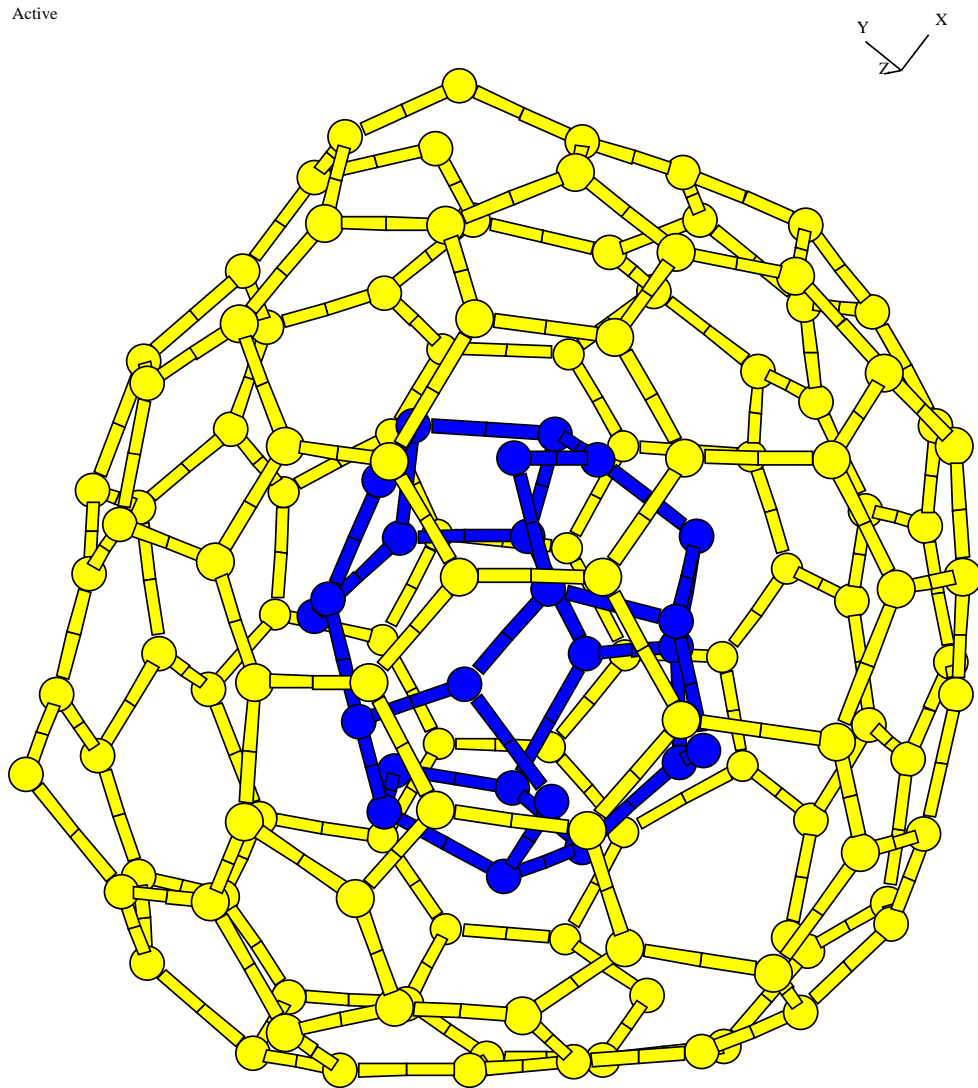


Abbildung 5.24: Transformation Diamant  $\rightarrow$  stabile Kohlenstoffzwiebel. Die Atome der inneren Schale sind dunkelgrau und die äußeren Schale hellgrau dargestellt.

Man könnte annehmen, daß die cross links die innere Schale fest an der äußeren halten. Aber diese Bindungen sind ein metastabiler Zustand der Struktur. Durch die thermische Bewegung oszilliert die innere Schale, die cross links bilden und lösen sich. Je höher die Temperatur, desto größer ist die Oszillations-Amplituden der inneren Schale. Bei einer niedrigeren Simulationstemperatur sind die Oszillations-Amplitude der inneren Schale und der Radius der äußeren Schale kleiner. Das führt dazu, daß bei niedrigeren Simulationstemperaturen mehrere und stabilere cross links vorhanden sind. Ein anderer Aspekt, der dazu kommt ist, daß bei niedrigeren Simulationstemperaturen der Abstand zwischen den Schalen kleiner ist, weil die innere Schale auch mehr Atome hat im Vergleich zu denen, die bei höheren Temperaturen erzeugt wurden. Das Verhältnis  $N_2/N_1$  wird kleiner.

Die Transformation Diamant  $\rightarrow$  Kohlenstoffzwiebel ist nur schwach temperaturabhängig. In der Tabelle 5.1 sieht man zwei Simulationen, die bei fast gleicher Temperatur Kohlenstoffzwiebeln mit identischer Anzahl der Atome pro Schale und doch verschiedene Strukturen ergeben. Die Simulation 3a ist ein Zwischenstadium einer längeren Simulation, bei der die stabile Struktur von der Position 3a anschließend mit hoher Bestrahlungsintensität beschossen wurde und zur Struktur 3b gelangt ist. Hier sind drei cross links vorhanden im Vergleich zur Simulation 2, wo nur zwei cross links auftreten. Durch die größere Menge an absorbierter Energie, und durch die längere Simulationszeit verändern sich die Strukturen der Schalen.

In der Tabelle 5.1, Position 12, sind der Abstand zwischen den Schalen und die Anzahl der cross links groß. Das bedeutet, daß die innere Schale tangential zur äußeren und diese an dieser Stelle offen ist.

In der Tabelle 5.1, Position 13, ist der Abstand zwischen den Schalen fiktiv. Es handelt sich hier nur um Ketten und Dimere im Inneren der Außenschale.

Ab der Position 14 ist der Schalenabstand in der Größenordnung des Graphits. Die große Anzahl der cross links deutet auf eine eher graphitische Struktur im Inneren, als auf eine Schale. Die Visualisierung der Struktur bestätigt das (Abbildung 5.25).

Active

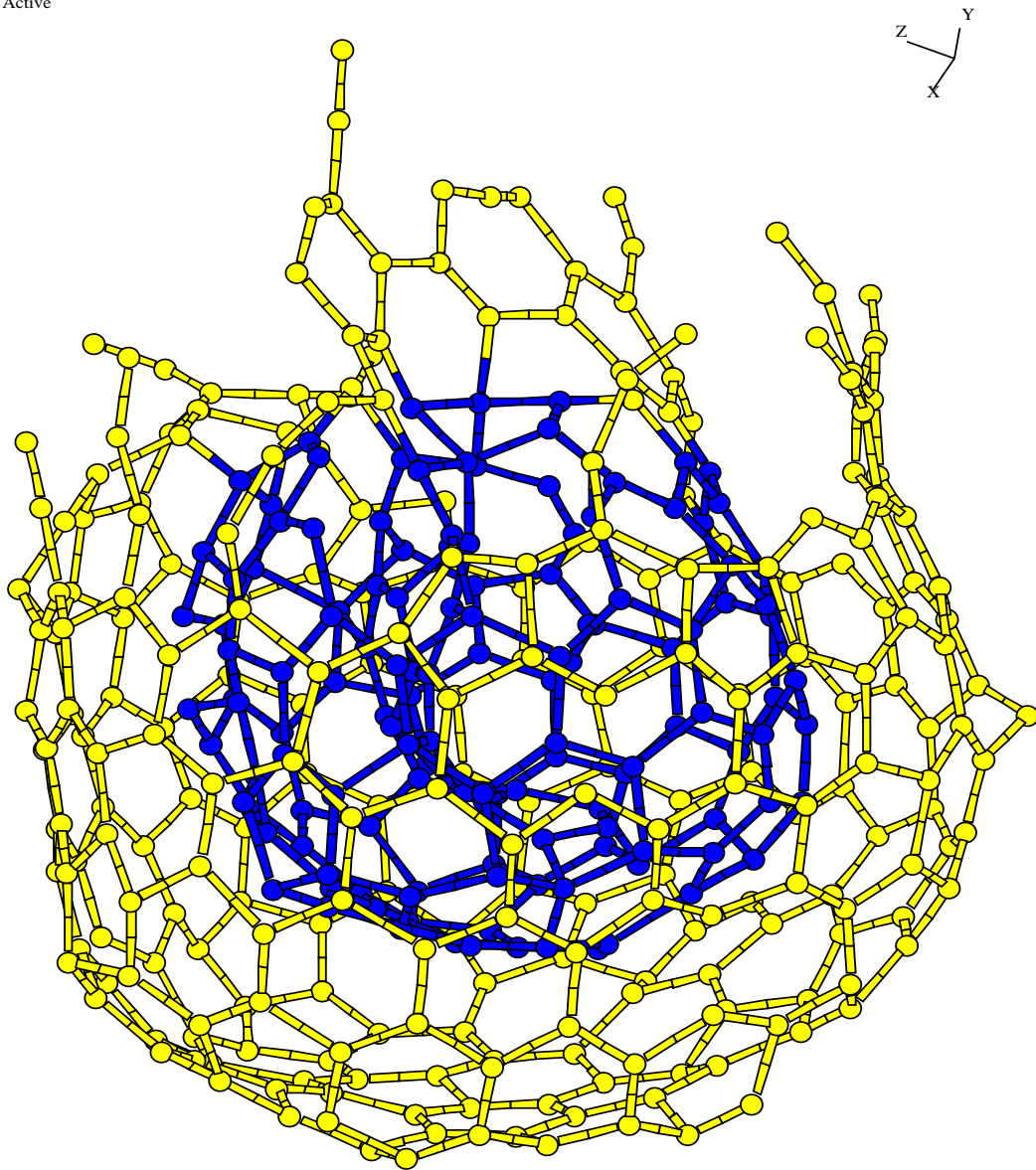


Abbildung 5.25: Transformation von Diamant mit Andeutungen einer Kohlenstoffwiebel. Die Atome der inneren Schale sind dunkelgrau die der äußeren Schale hellgrau und der Dimer grau dargestellt.

Es wurden auch Rechnungen zur Transformation von Diamantteilchen ellipsoidischer Form durchgeführt. Die entstandenen Kohlenstoffzwiebeln behalten die längliche Struktur. Abbildung 5.26 veranschaulicht das. Die gewonnenen Erkenntnisse bei den Simulationen mit der Kugel als Anfangsstruktur kann man auch auf die Simulationen mit Ellipsoid übertragen.

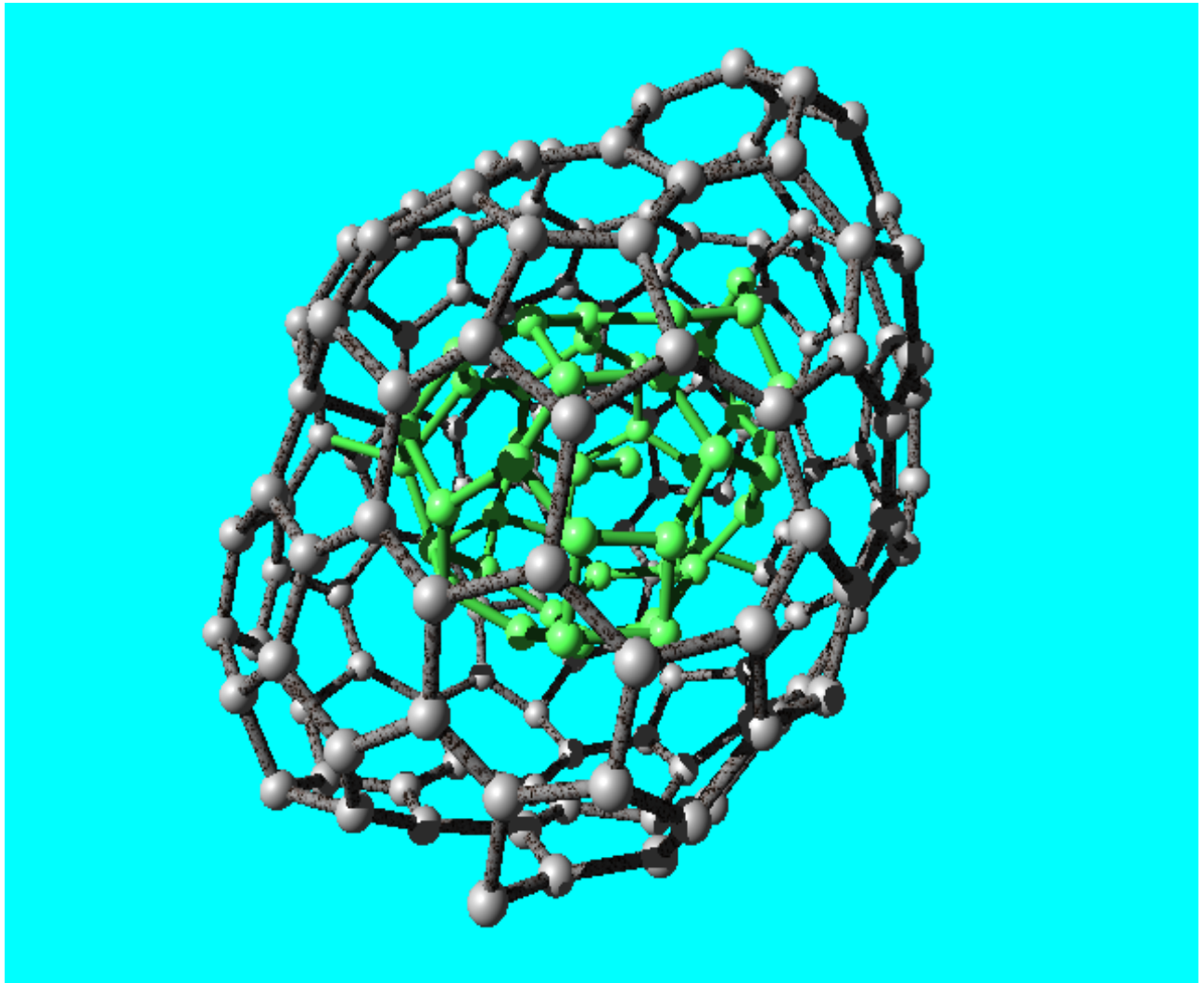


Abbildung 5.26: Transformation von Diamant  $\rightarrow$  Kohlenstoffzwiebel mit ellipsoidaler Anfangsstruktur. Mit grün sind die Atome der inneren Schale und mit grau die der äußeren Schale gefärbt. Man kann auch ein cross link links im Bild sehen.



# Kapitel 6

## Ausblick

Die Fragen der Herstellung geeigneter Diamantschichten bleiben weiterhin aktuell. Parallel dazu ist das Interesse an Kohlenstoff-Nanoteilchen stärker gestiegen.

Es wurde in dieser Arbeit ein breites Spektrum von Fragestellungen bearbeitet, das von Defekten und Grenzflächen im Diamant über die Stabilität des Diamants auf Siliziumsubstrat bis zur Simulation der Transformation von Nanoteilchen reicht.

Die Technik und die Technologie benötigen daher grundlegende Kenntnisse über die Physik der Nanoteilchen. Es entstehen neue Technologiebereiche und es werden die Grenzen von Mikro zu Nano allmählich zu diesen kleinen Strukturen verschoben.

Auf der Grundlage von Phänomenen, die durch die kleine Anzahl der Atome der betrachteten Strukturen und der Verringerung der Anzahl der Volumen-Atome im Vergleich zur Anzahl der Oberflächenatome bewirkt werden, können neue Materialien und Werkstoffe produziert werden.

In Bezug auf die vorliegende Arbeit bedeutet das:

- Es wurde bislang noch keine Kohlenstoffzwiebel mit drei Schalen simuliert.

Anzeichen dafür sind da (s. Abbildung 5.25), aber bis jetzt war das wegen der Größe der benötigten Ressourcen nicht möglich gewesen. Schätzungsweise genügend wären

Anfangsstrukturen aus Diamant mit 800 bis 1000 Atome.

- Die umgekehrte Transformation “Kohlenstoffzwiebel zu Diamant” muß simuliert werden. Es wurden in dieser Richtung einige Testrechnungen durchgeführt. Bei einer davon ist es gelungen, einen diamantähnlichen Keim in der Mitte der Kohlenstoffzwiebel zu erzeugen. Die Kohlenstoffzwiebel von Abbildung 6.1 wurde mit einer dritten Schale umhüllt (Abbildung 6.2).

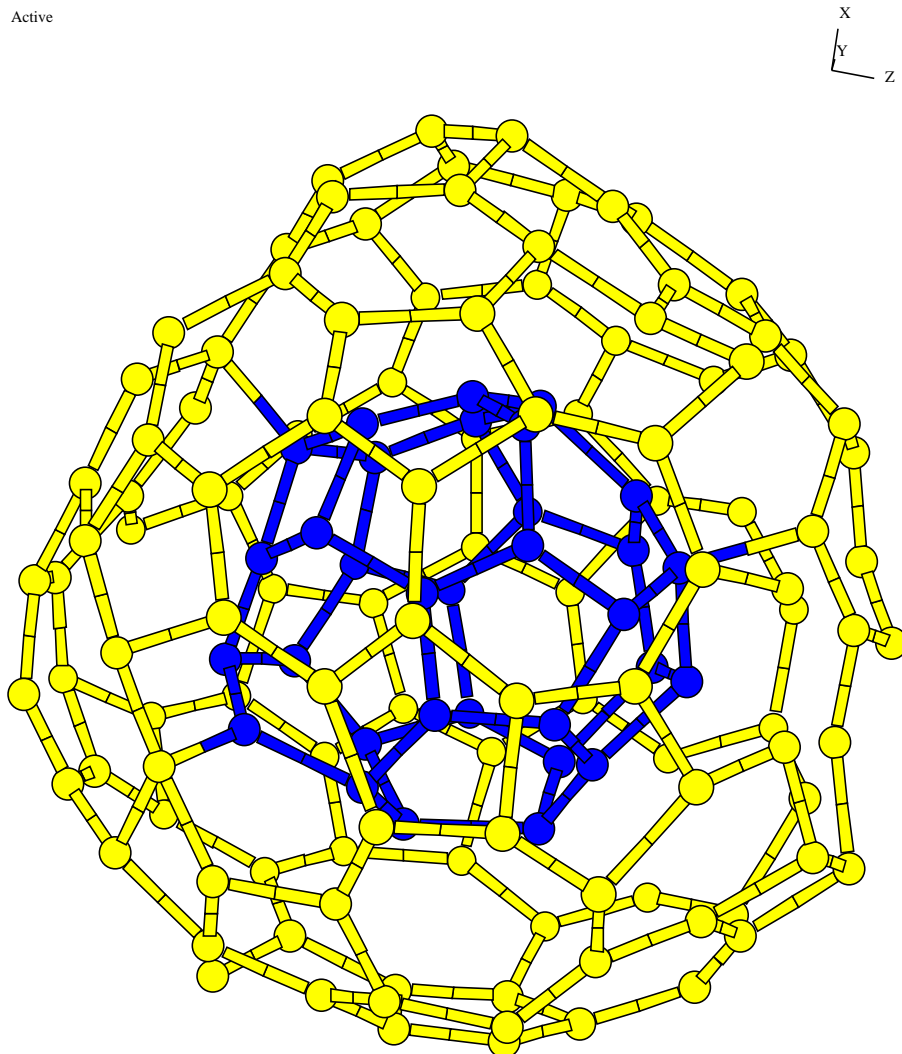


Abbildung 6.1: Transformation Kohlenstoffzwiebel  $\rightarrow$  Diamant. Die beiden inneren Schalen. Die Atome der inneren Schale sind dunkelgrau die der äußeren Schale hellgrau.

Die beiden inneren Schalen wurden unter hydrostatischen Druck gesetzt, indem die Atome der äußeren Schale sich in radialer Richtung nicht über einen bestimmten Abstand vom Zentrum hinaus bewegen durften. Dieser Radius wurde nach jedem 50. Schritt verkleinert. Die Atome der 1. und 2. Schale waren frei beweglich. Das Teilchen war auf 2000K erhitzt und wurde bestrahlt.

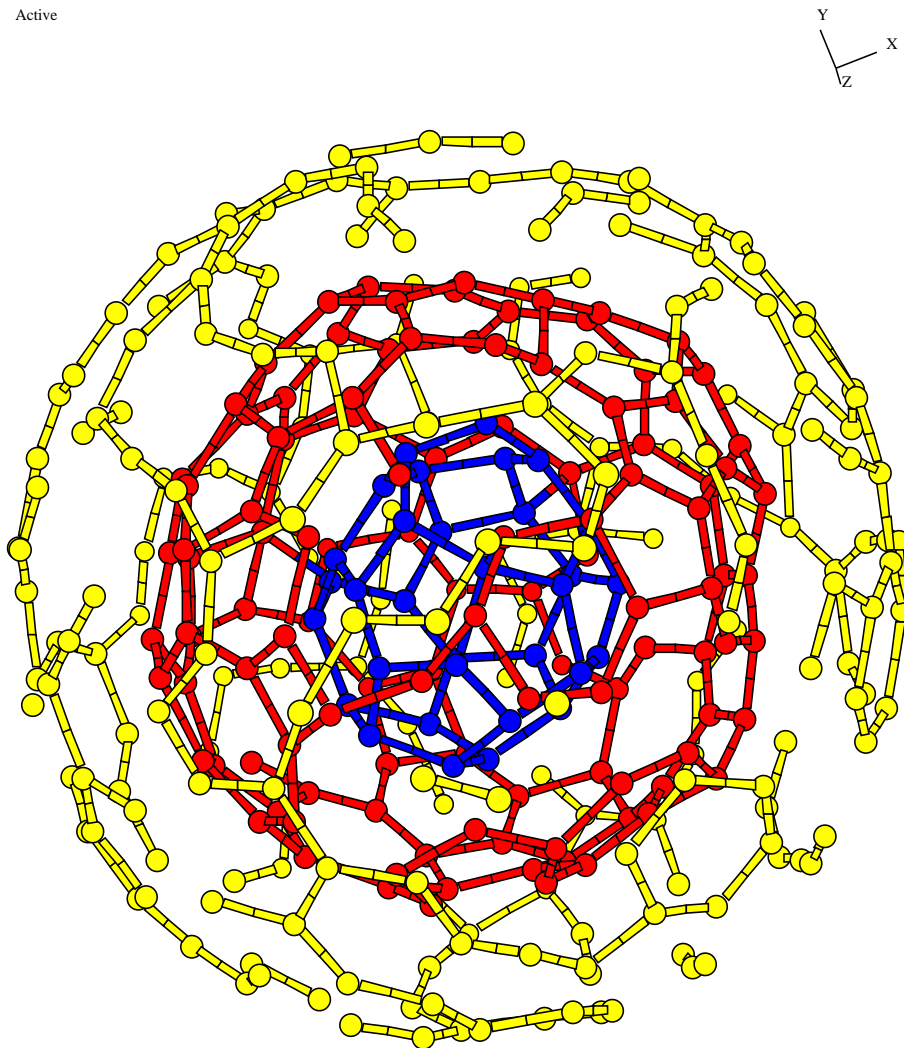


Abbildung 6.2: Transformation Kohlenstoffzwiebel  $\rightarrow$  Diamant. Alle drei Schalen als Anfangsstruktur. Die Atome der inneren Schale sind blau die der mittleren Schale rot und die äußeren Schale gelb dargestellt.

Nachdem die Zwiebel eine Weile unter dem starken Druck war, wurde das System relaxiert, um die energetisch stabile Struktur zu finden. Abbildung 6.3 zeigt diese Endstruktur. Die visuelle Analyse der Struktur im Inneren der Kohlenstoffzwiebel ergibt klare Anzeichen der Umwandlung in eine tetraedrische, diamantähnliche Nahordnung.

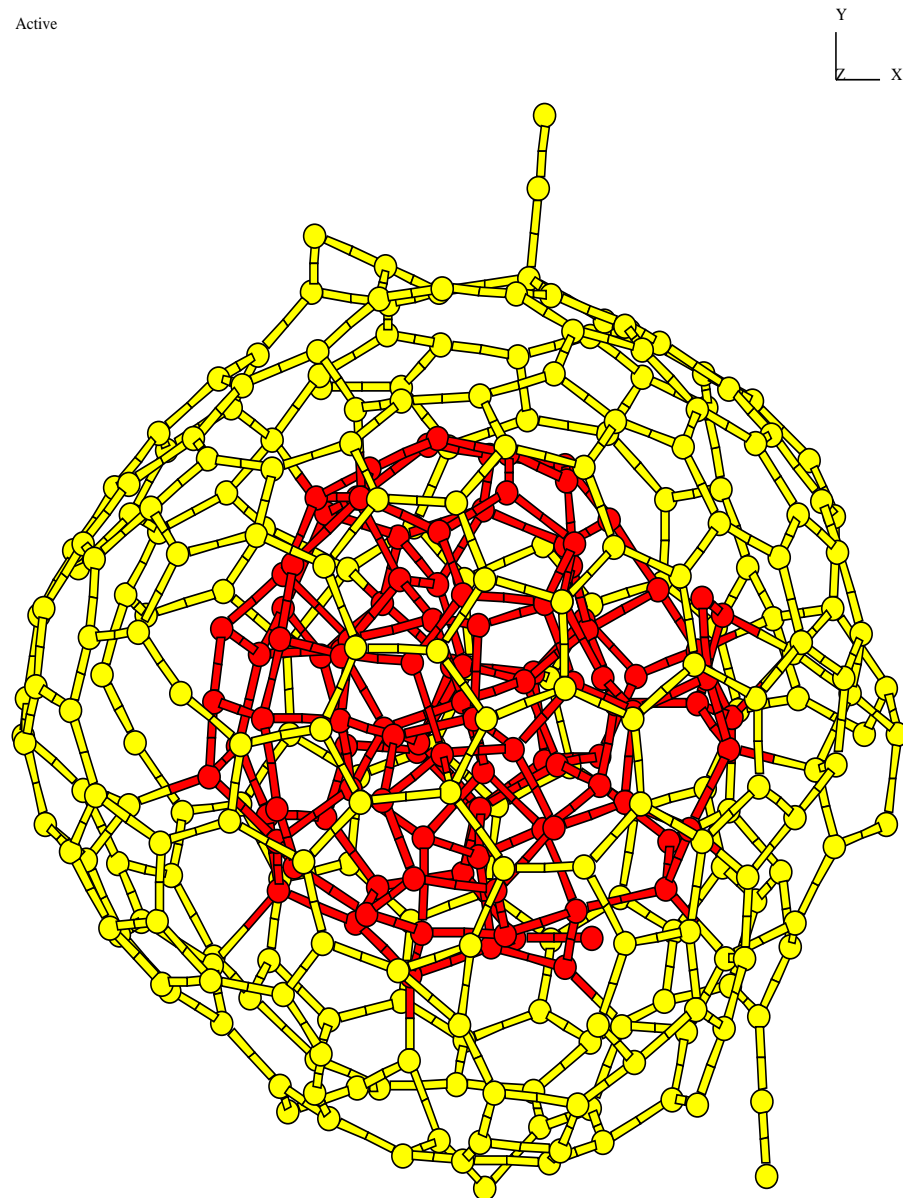


Abbildung 6.3: Transformation Kohlenstoffzwiebel  $\rightarrow$  Diamant. Struktur nach 5,7ps. Im Inneren der Schale (Atome gelb gefärbt) hat sich aus einer zweischaligen Kohlenstoffzwiebel eine diamantähnliche Struktur gebildet (Atome rot gefärbt).

Nähere Untersuchungen würden mehr Licht in diesen Bereich bringen.

- Da solche Transformationen rechenintensiv sind, gibt es mehrere Möglichkeiten, die Ressourcenbeanspruchung bei gleichzeitigem Erhalt der Genauigkeit zu verringern:

- Ein anderes Verfahren zur Berechnung der Inversionen großer Matrizen. Eine Arbeit von Wood und Zunger [117] scheint das aktuelle Verfahren der Inversionen von Order  $N^3$  zu einem Verfahren, das nur mit Order  $N$  rechenintensiv ist, zu ermöglichen.
- Aufteilung großer Cluster in kleinere und Berechnung der Teilsysteme auf separaten Workstations. Diese Möglichkeit wurde von mir theoretisch untersucht, und ein Algorithmus wurde entwickelt. Die Implementierung und das Testen wird im Falle der Erreichung des erwarteten Erfolges eine sehr gute und skalierbare Methode sein, um größere Cluster zu berechnen.

Das Workstation-Netzwerk würde in diesem Fall sich wie ein Supercomputer verhalten. Durch Hinzufügen neuer Rechner und Installation der entsprechenden Software vergrößert man seinen sehr preiswerte Supercomputer.

Mit Workstation-Cluster dieser Art kann man zu einem Preis von wenigen 100.000,-DM eine größere Leistung erhalten als mit einem Großrechner, der mehrere Millionen kostet. Eine Einsparung von mindestens eine Größenordnung.

- Die Berechnungen auf Großrechnern ist denkbar, aber hat den großen Nachteil, daß man ein Großrechner nicht für Experimentiersimulationszwecke benutzen kann. Dafür bräuchte man quasi einen persönlichen Supercomputer.

# Literaturverzeichnis

- [1] E. Pearson, T. Takai, T. Halicioglu, and W. A. Tiller, J. Cryst. Grow. **70**, 33 (1984).
- [2] D. R. McKenzie, Rep. Prog. Phys. **59**, 1611,1664 (1996).
- [3] A. E. Carlsson, in *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, edited by H. Ehrenreich and D. Turnbull (Academic, New York, 1990), Vol. 43.
- [4] F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).
- [5] R. Biswas and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **55**, 2001 (1985).
- [6] R. Biswas and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **36**, 6434 (1987).
- [7] H. Hermann, Phys. Status Solidi B **104**, K39 (1981).
- [8] H. Hermann, Phys. Status Solidi B **117**, 185 (1983).
- [9] W. Dodson, Phys. Rev. B **35**, 2795 (1987).
- [10] J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988).
- [11] J. Tersoff, Phys. Rev. B **38**, 9902 (1988).
- [12] R. Biswas, D. R. Hamann, and W. A. Tiller, Phys. Rev. B **46**, 2250 (1992).
- [13] D. W. Brenner, Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).
- [14] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III, and W. M. Skiff, J. Am. Chem. Soc. **114**, 10024,10035 (1992).
- [15] B. B. Bolding and H. C. Andersen, Phys. Rev. B **41**, 10568,10585 (1990).

- [16] L. J. Porter, S. Yip, M. Yamaguchi, H. Kaburaki, and M. Tang, J. Appl. Phys. **81**, 96,106 (1997).
- [17] S. B. Sinnott, R. J. Colton, C. T. White, O. A. Shenderova, D. W. Brenner, and J. A. Harrison, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 936,940 (1997).
- [18] E. G. Gerstner and B. A. Pailthorpe, J. Non-Cryst. Sol. **189**, 258,264 (1995).
- [19] A. P. Horsfield, A. M. Bratkovsky, D. G. Pettifor, and M. Aoki, Phys. Rev. B **53**, 1656 (1996).
- [20] D. G. Pettifor and I. I. Oleinik, Phys. Rev. B **59**, 8487,8499 (1999).
- [21] I. I. Oleinik and D. G. Pettifor, Phys. Rev. B **59**, 8500,8507 (1999).
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **B864**, 136 (1964).
- [23] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471,2474 (1985).
- [24] R. Car and M. Parrinello, in *Simple Molecular Systems at Very High Density* (NATO ASI Series - Plenum Publishing Co., Ltd., Les Houches, France, 1988), Vol. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop.
- [25] G. Pastore, E. Smargiassi, and F. Buda, Phys. Rev. A **44**, 6334,6347 (1991).
- [26] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **60**, 204,207 (1988).
- [27] R. Jones and D. Hohl, in *Molekularodynamik mit Dichtefunktionaltheorie* (Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1996), Chap. 24.
- [28] D. Tomanek and M. A. Schluter, Phys. Rev. B **36**, 1208 (1987).
- [29] W. M. C. Foulkes and R. Haydock, Phys. Rev. B **39**, 12520 (1989).
- [30] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, Phys. Rev. B **40**, 3979 (1989).
- [31] C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, J. Phys. Cond. Matter **4**, 6047,6054 (1992).
- [32] P. Oderjón, D. Lebedenko, and M. Menon, Phys. Rev. B **50**, 5645 (1994).

- [33] A. Horsfield, *Phil. Mag.* **B73**, 85,93 (1996).
- [34] G. D. Sandre, L. Colombo, and C. Bottani, *Mat. Sci. Eng.* **B37**, 189,192 (1996).
- [35] M. S. Tang, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **53**, 979 (1996).
- [36] W. Bieger, G. Seifert, G. Großmann, and H. Eschrig, *Z. Phys. Chem.* **266**, 751 (1985).
- [37] G. Seifert and H. Eschrig, *Phys. Status Solidi B* **127**, 573,584 (1985).
- [38] G. Seifert and H. Eschrig, *Z. Phys. Chem.* **267**, 529 (1986).
- [39] G. Seifert, R. Schmidt, and H. O. Lutz, *Phys.Lett. A* **158**, 237,241 (1991).
- [40] P. Blaudeck, T. Frauenheim, D. Porezag, G. Seifert, and E.Fromm, *J. Phys. Cond. Matter* **4**, 6389,6400 (1992).
- [41] G. Seifert and R. Schmidt, *New. J. Chem.* **16**, 1145,1147 (1992).
- [42] T. Frauenheim, U. Stephan, P. Blaudeck, D. Porezag, H.-G. Busmann, W. Zimmermann-Edling, and S. Lauer, *Phys. Rev. B* **48**, 18189 (1993).
- [43] J. Schulte and G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 230,236 (1994).
- [44] T. Frauenheim, F. Weich, T. Köhler, S. Uhlmann, D. Porezag, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **52**, 11492,11501 (1995).
- [45] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köher, G. Seifert, and R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947,12957 (1995).
- [46] G. Galli and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3547 (1992).
- [47] F. Mauri, G. Galli, and R. Car, *Phys. Rev. B* **47**, 9973 (1993).
- [48] P. Oderjón, D. A. Drabold, R. M. Martin, and M. P. Grumbach, *Phys. Rev. B* **51**, 1456 (1995).
- [49] J. Kim, F. Mauri, and G. Galli, *Phys. Rev. B* **52**, 1640 (1995).
- [50] Y. Wang and T. T. Tsong, *Phys. Rev. B* **53**, 6915 (1996).



- [51] E. Hernández, M. J. Gillan, and C. M. Goringe, *Phys. Rev. B* **53**, 7147 (1996).
- [52] P. Oderjón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- [53] A. P. Horsfield, A. M. Bratkovsky, M. Fearn, D. G. Pettifor, and M. Aoki, *Phys. Rev. B* **53**, 12694 (1996).
- [54] C. Z. Wang, S. Y. Qiu, and K. M. Ho, *Comp. Mater. Sci.* **7**, 315,323 (1997).
- [55] T. Zhu, W. Pan, and W. Yang, *Phys. Rev. B* **53**, 12713 (1996).
- [56] R. Biswas and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **34**, 895 (1986).
- [57] N. Binggeli and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **50**, 11764 (1994).
- [58] J. R. Chelikowsky and J. C. Phillips, *Phys. Rev. B* **41**, 5735,5745 (1990).
- [59] J. R. Chelikowsky and K. M. Glassford, *Phys. Rev. B* **44**, 1538,1545 (1991).
- [60] N. Binggeli and J. R. Chelikowsky, in *Quantum Theory of Real Materials*, edited by J. R. Chelikowsky and S. G. Louie (Kluwer Academic Publishers, Oxford, 1994), p. 387.
- [61] V. Théry, D. Rinaldi, J.-L. Rivail, B. Maigret, and G. G. Ferenczy, *J. Comput. Chem.* **15**, 269,282 (1994).
- [62] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **98**, 5612,5626 (1992).
- [63] C. S. Carmer, B. Weiner, and M. Frenklach, *J. Chem. Phys.* **99**, 1356 (1993).
- [64] S. Skokov, C. S. Carmer, B. Weiner, and M. Frenklach, *Phys. Rev. B* **49**, 5662 (1994).
- [65] S. Skokov, B. Weiner, and M. Frenklach, *Phys. Rev. B* **49**, 11374 (1994).
- [66] S. Skokov, B. Weiner, M. Frenklach, T. Frauenheim, and M. Sternberg, *Phys. Rev. B* **52**, 5426 (1995).
- [67] F. Fugaciu, H. Hermann, T. Heine, and G. Seifert, Stability of diamond on silicon substrate - a molecular dynamics study, in Vorbereitung zur Veröffentlichung.
- [68] M. J. Field, P. A. Bash, and M. Karplus, *J. Comput. Chem.* **11**, 700,733 (1990).

- [69] R. V. Stanton, D. S. Hartsough, and K. M. M. Jr., J. Comput. Chem. **16**, 113,128 (1995).
- [70] F. Maseras and K. Morokuma, J. Comput. Chem. **16**, 1170,1179 (1995).
- [71] V. Théry, D. Rinaldi, J.-L. Rivail, B. Maigret, and G. G. Ferenczy, J. Comput. Chem. **15**, 269,282 (1993).
- [72] H. Hermann, J. Collazo, F. Fugaciu, and P. Uebele, in *Advances in Theory and Applications of Random Sets*, edited by D. Jeulin (World Sci. Publ. Company, Singapore, 1997), Chap. Applications of random models in solid state research and materials science, pp. 197,212.
- [73] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133,A1138 (1965).
- [74] R. Schmidt, G. Seifert, and H. O. Lutz, Phys.Lett. A **158**, 231,236 (1991).
- [75] T. Frauenheim, D. Porezag, T. Köhler, and F. Weich, Molecular-Dynamic Simulations of Structure Formation in Complex Materials, WE-HERAEUS-Ferienkurs: Bindung, Struktur und Eigenschaften dünner Schichten (1998).
- [76] D. Porezag, Ph.D. thesis, Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau, 1997.
- [77] S. Uhlmann, Ph.D. thesis, Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau, 1997.
- [78] J. Widany, Ph.D. thesis, Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau, 1997.
- [79] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, S. Suhai, T. Frauenheim, and G. Seifert, Phys. Rev. B **58**, 7260 (1998).
- [80] R. Haberland, S. Fritzsche, G. Peinel, and K. Heinzinger, *Molekulardynamik* (Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1995).
- [81] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98,103 (1967).

- [82] A. L. Yee, H. C. Ong, L. M. Stewart, and R. P. H. Chang, J. Mater. Res. **12**, 1796,1805 (1997).
- [83] X. Jiang and C. P. Klages, Phys. Status Solidi A **154**, 175 (1996).
- [84] M. G. Jubber and D. K. Milne, Phys. Status Solidi A **154**, 185 (1996).
- [85] T. Tachibana, K. Hayashi, and K. Kobashi, Appl. Phys. Lett. **68**, 1491,1492 (1996).
- [86] A. Flöter, H. Güttler, G. Schulz, D. Steinbach, C. Lutz-Elsner, R. Zachai, A. Bergmaier, and G. Dollinger, Diamond Rel. Mater. **7**, 283,288 (1998).
- [87] X. Jiang, K. Schiffmann, C. Klages, D. Wittorf, C. L. Jia, , K. Urban, and W. Jäger, J. Appl. Phys. **83**, 2511,2518 (1998).
- [88] A. van der Drift, Philips Res. Rep. **22**, 267 (1967).
- [89] P. Ascarelli, E. Cappelli, G. Mattei, F. Pinzari, V. Fares, C. Veroli, and S. Martelli, Diamond Rel. Mater. **5**, 308,311 (1996).
- [90] S. D. Wolter, B. R. Stoner, J. T. Glass, P. J. Ellis, D. S. Buhaenko, C. E. Jenkins, and P. Southworth, Appl. Phys. Lett. **62**, 1215,1217 (1993).
- [91] Y. Hayashi, X. Li, and S. Nishino, Appl. Phys. Lett. **71**, 2913,2915 (1997).
- [92] O. A. Louchev, C. Dussarrat, and Y. Sato, J. Appl. Phys. **86**, 1736,1743 (1999).
- [93] H. Kwarada, T. Suesada, and H. Nagasawa, Appl. Phys. Lett. **66**, 583,585 (1995).
- [94] M. Schreck and B. Stritzker, Phys. Status Solidi A **154**, 197,217 (1996).
- [95] K. Larrson, S. Lunell, and J.-O. Carlsson, Phys. Rev. B **48**, 2666,2674 (1993).
- [96] T. Lang, J. Laimer, and H. Störi, Diamond Rel. Mater. **3**, 470,475 (1994).
- [97] C. Wild, N. Herres, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, and R. Brenn, Diamond Rel. Mater. **2**, 158 (1993).
- [98] W. Piekarczyk and S. Prawer, Diamond Rel. Mater. **2**, 41,47 (1993).

- [99] P. C. Redfern, D. A. Horner, L. A. Curtis, and D. M. Gruen, *J. Phys. Chem.* **100**, 11654 (1996).
- [100] K. H. Meiwes-Broer, *Phys. Bl.* **1**, 21 (1999).
- [101] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorf, and H. Haberland, *Nature (London)* **393**, 238 (1998).
- [102] T. Tachibana, Y. Yokota, K. Kobashi, and Y. Shintani, *J. Appl. Phys.* **82**, 4327 (1997).
- [103] M. Schreck, H. Roll, and B. Stritzker, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 650,652 (1999).
- [104] Y. Sato, I. Yshima, H. Fujita, T. Ando, and M. Kamo, in *New Diamond Science and Technology*, edited by R. Messier, J. T. Glass, J. E. Butler, and R. Roy (Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1991), p. 371.
- [105] Z. Sitar, W. Liu, P. C. Yang, C. A. Wolden, R. Schlessner, and T. Prater, *Diamond Rel. Mater.* **7**, 276 (1998).
- [106] M. Sternberg, W. Lambrecht, and T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* **56**, 1568,1578 (1997).
- [107] X. Jiang and C. L. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1197,1199 (1995).
- [108] D. B. Boercker, *Phys. Rev. B* **44**, 11592,11596 (1991).
- [109] P. Zhang and H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1791,1794 (1999).
- [110] J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2970,2973 (1991).
- [111] H. W. Kroto, *Nature (London)* **359**, 670,671 (1992).
- [112] D. Ugarte, *Nature (London)* **359**, 707,709 (1992).
- [113] F. Banhart and P. M. Ajayan, *Nature (London)* **382**, 433,435 (1996).
- [114] F. Banhart, *J. Appl. Phys.* **81**, 3440,3445 (1997).
- [115] V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal'kov, and V. M. Titov, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 343,348 (1994).
- [116] F. Fugaciu, H. Hermann, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **60**, (1999).

[117] D. M. Wood and A. Zunger, J. Phys. A **18**, 1343,1359 (1985).

## Anhang A

# Filme auf der CD-ROM

Auf der beigelegten CD-ROM befinden sich zwei Filme, eine kurze und eine lange Version der Transformation des Diamantpartikels von der Position 2 in der Tabelle 5.1.

Für das Abspielen der Filme ist ein gängiger MPEG1-Player notwendig.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank aussprechen, die mich bei der Erstellung der Dissertationsarbeit unterstützt haben. Für die technische und finanzielle Unterstützung danke ich dem IFW Dresden und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Hermann, der sich für mich und meine Probleme ungezählte Stunden Zeit zur Diskussion nahm und mit großem wissenschaftlichen und menschlichen Engagement den Werdegang dieser Arbeit begleitete. Ohne seine Hilfe wäre diese Arbeit nicht in dieser Form erscheinen können.

Herr Prof. Dr. H. Eschrig übernahm meine akademische Betreuung. Sein förderndes Interesse und seine Forderungen nach hoher wissenschaftlicher Qualität kamen der Arbeit sehr zugute. Ein großes Dankeschön.

Ein herzliches Dankeschön gebührt auch Herrn Prof. Dr. K. Wetzig. Er hat mich, als Leiter unseres Institutes, mit großem Interesse und Engagement mitbetreut. Durch seine Teilnahme an den Werdegang dieser Arbeit konnte unsere *Simulationsgruppe* um Dr. Hermann, technisch auf einen erstklassigen Stand gebracht werden. Davon habe ich am meisten profitieren dürfen, was entscheidend der Arbeit zugute kam.

Ein großes Dankeschön auch Herrn Prof. Dr. G. Seifert für die gute Zusammenarbeit. Seine unermüdliche Hilfe, Seine Ratschläge und Anregungen bei der Lösung physikalischer und numerischer Probleme haben entscheidend zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Herrn Dr. Th. Heine und K. Vietze aus der Gruppe von Herrn Prof. Seifert möchte ich ebenfalls für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und programmtechnischen Fragestellungen hiermit danken.

Meinen Kollegen in der Gruppe Patric Übele Jorge Collazo und André Heinemann danke ich für die wissenschaftlichen und programmtechnischen Diskussionen. André war mein unermüdlicher L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X - Lehrer.

Allen Mitarbeitern und Kollegen der Röntgenabteilung und des IFS danke ich für die freundliche Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner lieben Familie herzlich bedanken, die mir die Kraft, die Motivation und die Ausdauer zur Arbeit mitgegeben haben.



